

N° d'enregistrement

au C.N.R.S.

LABORATOIRE DE PHYSIQUE
DE L'ÉCOLE NORMALE
SUPÉRIEURE



THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

par

Frank SALVAN

pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences

Sujet de la thèse : "PROCESSUS DE RECOMBINAISON RADIATIVE DANS
DES SEMICONDUCTEURS FORTEMENT EXCITES".

Soutenue le 2 octobre 1970 devant la Commission d'Examen :

M.P. NOZIERES	: Président
MM.C. BENOIT A LA GUILLAUME)	
A. BLANDIN	) Examineurs
J. BOK	)

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Vu et approuvé

Paris, le 22... 10... 1970

Le Doyen de la Faculté des Sciences
de Paris

L. GAUTHIER

Vu
et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie de Paris

R. MALLET

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES
présentée
A LA FACULTE DES SCIENCES
DE PARIS

par

Frank SALVAN

pour obtenir
le grade de Docteur ès Sciences

SUJET DE LA THESE : "Processus de recombinaison radiative dans
des semiconducteurs fortement excités".

Soutenue le 1969, devant la Commission d'Examen

M. P. NOZIERES	:	Président
MM. C. BENOIT A LA GUILLAUME	}	Examineurs
A. BLANDIN	}	
J. BOK	}	



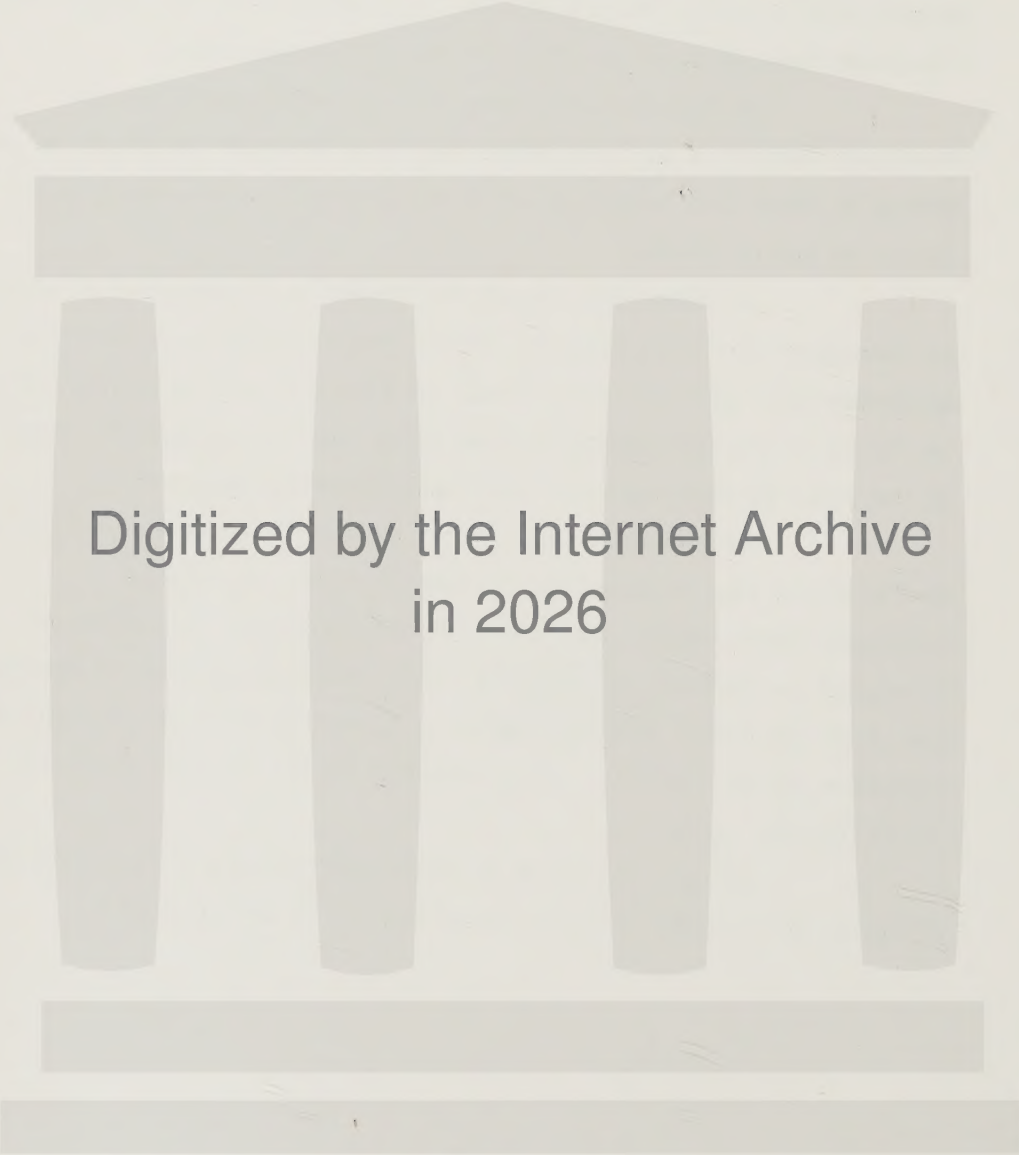
Je remercie Monsieur le Professeur J. Bok qui m'a permis d'effectuer ce travail de recherche dans le Groupe de Physique des Solides de l'Ecole Normale Supérieure.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Benoit à La Guillaume qui m'a proposé le sujet de cette thèse et dont les conseils et l'aide m'ont constamment guidé au cours de cette étude.

Je remercie aussi Monsieur le Professeur P. Nozières et Monsieur le Professeur M. Hulin pour l'aide qu'ils m'ont apportée sur le plan théorique. Le travail sur le germanium est le fruit d'une collaboration de tous les jours avec M. Voos : je le prie de trouver ici mes remerciements amicaux.

Je remercie également tous mes camarades du Groupe de Physique des Solides et du Laboratoire de l'Ecole Polytechnique, ainsi que tous les techniciens du Groupe et Monsieur G. Corbel. En particulier, les discussions théoriques que j'ai pu avoir avec C. Caroli, J. Hanus et J.M. Laurant et les conseils de A. Bonnot , J.M. Debever et G. Lampel m'ont été très profitables.

Enfin, je tiens à remercier Madame D. Le Toullec d'avoir bien voulu assurer la préparation de ce texte.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551624_0042

INTRODUCTION

Nous avons étudié des processus de recombinaison radiative liés à des interactions entre deux quasi particules créées en injectant des porteurs dans un semiconducteur. Ces interactions apparaissent au-delà d'un certain seuil d'excitation.

Ce problème a été abordé en étudiant la luminescence du sulfure de cadmium et du germanium, matériaux dont les raies d'émission observées à bas niveau d'excitation sont dues à l'annihilation radiative d'excitons. Si nous considérons un semiconducteur caractérisé, pour simplifier, par une bande de valence et une bande de conduction, les états électroniques excités de basse énergie sont décrits par des paires électron-trou. L'électron dans la bande de conduction et le trou dans la bande de valence peuvent, dans certains cas, être liés par interaction Coulombienne et la quasi particule ainsi formée est appelée exciton⁽¹⁾. Notre étude, à la fois expérimentale et théorique, porte sur la luminescence des excitons et sur les effets liés à l'existence de fortes densités d'excitons dans les matériaux cités. Dans le sulfure de cadmium, seul l'aspect théorique est envisagé, les expériences ont été réalisées par J.M. DEBEVER⁽²⁾.

Ce travail a permis de mettre en évidence des effets d'interaction de deux excitons et l'existence d'un effet Auger partiel où l'énergie de deux excitons se partage entre un photon et les particules présentes dans l'état final. Cet effet Auger partiel permet d'interpréter des processus radiatifs où sont impliqués deux excitons qui sont libres dans le sulfure de cadmium ou liés en une molécule excitonique dans le germanium.

D'autre part, les expériences faites à très haut niveau d'excitation dans le sulfure de cadmium ont été interprétées en considérant l'interaction d'un exciton avec un porteur libre. Enfin, aux très fortes injections, dans le germanium, nous arrivons à une situation où l'on passe de la recombinaison radiative en régime d'excitons à un régime de plasma électron-trou. Les porteurs de charge sont libérés et leurs fortes concentrations conduisent à une diminution de la valeur de la bande interdite.

Dans une première partie, nous décrivons les divers dispositifs expérimentaux utilisés et nous abordons l'interaction exciton-exciton. La seconde partie porte sur l'étude de l'interaction exciton-électron. Enfin la dernière partie traite des effets de forte excitation dans le germanium.

CHAPITRE I

INTERACTION EXCITON-EXCITON

1 - DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

Nous avons étudié la luminescence d'échantillons de germanium pur. L'échantillon est soit immergé dans l'He pompé (1,8°K), soit collé sur la tête froide d'un cryostat et refroidi par contact. Pour analyser l'influence de la température, nous avons utilisé un cryostat à température variable mis au point par A. BONNOT et J.M. DEBEVER. Le détecteur est soit une cellule photorésistante au sulfure de plomb, soit une photodiode au germanium de temps de montée 300 ns.

Les excitations optiques ont été réalisées à l'aide d'un montage classique de photoluminescence dont la source est soit une lampe à vapeur de Hg sous pression (le faisceau est alors modulé mécaniquement), soit un laser à arseniure de gallium alimenté en impulsions de temps de montée 50 ns, de largeur 2 μ sec. et dont la fréquence de répétition est de quelques centaines de Hz.

Pour faire des analyses dans le temps des impulsions lumineuses émises, nous avons utilisé un amplificateur à porte. Celle-ci, de largeur variable, peut être déplacée de façon continue dans le temps (box-car integrator).

L'analyse spectrale avec des retards progressifs après l'impulsion a permis de distinguer les effets thermiques des effets de forte excitation.

Les excitations par bombardement électronique ont été réalisées avec le dispositif mis au point par J.M. DEBEVER⁽²⁾. Le montage a été légèrement modifié par l'adjonction d'un cryostat à température variable permettant de travailler de 4 à 300°K. Pour étudier les cinétiques du signal en fonction de l'excitation, en photoluminescence, une partie du

faisceau excitateur est déviée et recueillie sur une cellule reliée à l'entrée d'un convertisseur logarithmique. Celui-ci attaque l'entrée X d'un enregistreur Moseley dont l'entrée Y est reliée à un convertisseur logarithmique ayant traité le signal amplifié. On peut donc tracer point par point les courbes donnant les cinétiques des raies Log.Y en fonction de Log.X.

2 - INTERACTION EXCITON-EXCITON

Lorsque les densités d'excitons présents en régime permanent deviennent suffisamment importantes, l'interaction exciton-exciton se manifeste. Si les raies associées aux excitons suivent une loi de variation en J^n , où J est l'intensité d'excitation, les raies correspondant à des processus exciton-exciton devraient suivre une loi en J^{2n} dans les cas les plus simples. D'autre part, selon que le processus fait appel à deux excitons liés ou libres, l'évolution du signal dans un domaine de température où kT est de l'ordre de l'énergie de liaison du complexe doit être déterminante puisque dans l'un des cas on détruit par effet thermique le complexe à l'origine de la luminescence. Dans la suite, nous allons montrer que les deux cas peuvent se présenter. Nous allons, tout d'abord, rappeler certains résultats établis par SHARMA⁽³⁾ et WEHNER⁽⁴⁾ sur la possibilité d'existence d'une molécule excitonique. Celle-ci est discutée en fonction du rapport $\sigma = \frac{m_e}{m_h}$ des masses d'électron et de trou. Dans (4), on étudie la dépendance fonctionnelle de l'énergie de liaison W en utilisant le théorème de Feynman :

$$\frac{\partial E_0}{\partial \sigma} = < \frac{\partial H}{\partial \sigma} >$$

où E_0 est l'énergie de l'état fondamental de la molécule excitonique. Il apparaît que pour des rapports de masse voisins de 1 (ce qui est le cas pour Si et Ge), l'état lié peut exister avec une énergie de liaison appréciable alors que pour $0,2 < \sigma < 0,4$ (CdS), l'énergie de liaison trouvée dans (4) n'est pas positive.

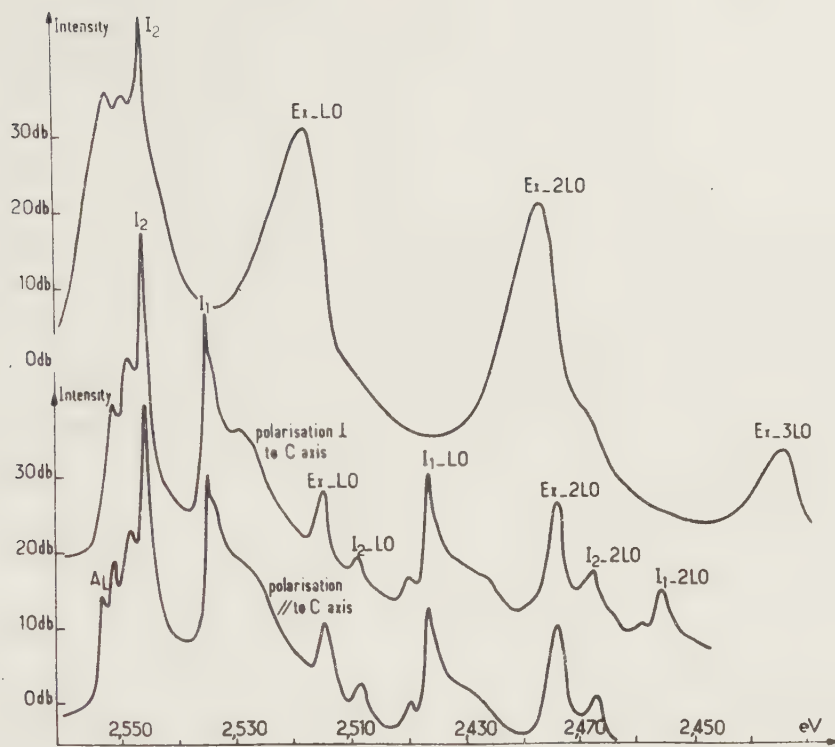


Fig.1 - Emission spontanée du Cds à basse excitation.

A : Echantillon pur , 20°K.

B : Echantillon dopé , 8°K.

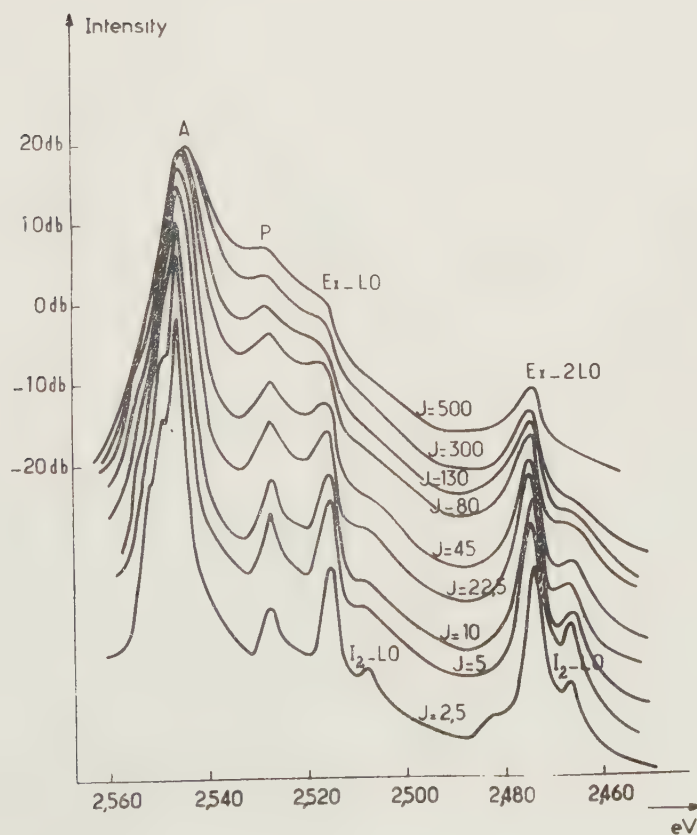


Fig.2 - Emission spontanée du Cds pur à 4°K en fonction de l'excitation.

D'ores et déjà, à partir des résultats de cette discussion nous nous attendons à trouver une dépendance plus marquée en fonction de la température dans le Ge que dans le CdS des raies associées à une interaction exciton-exciton. Nous verrons qu'il en est bien ainsi. Nous abordons maintenant l'examen de la situation expérimentale dans le sulfure de cadmium.⁽⁵⁾

2-1 . Sulfure de Cadmium.

2.1.1. - Faits expérimentaux

La structure des spectres à bas niveau d'excitation dans le sulfure de cadmium (Fig.1) est expliquée à l'aide de processus intrinsèques (recombinaison d'un exciton sans ou avec émission d'un ou plusieurs phonons optiques) ou extrinsèques (recombinaison d'un exciton lié à un donneur neutre avec ou sans émission des mêmes phonons). La comparaison du spectre des photons amplifiés sur un seul trajet avec celui des photons d'émission spontanée permet d'étudier le gain des processus impliqués.

A basse excitation, il apparaît du gain d'abord sur le processus correspondant à l'émission d'un phonon LO. La mesure du gain et la comparaison des raies à un et deux phonons permet d'évaluer le nombre d'excitons présents dans le cristal.

Si l'excitation augmente (Fig.2), le spectre s'élargit et l'on voit pousser une raie désignée par P située à 2,527 eV ce qui correspond à peu près à l'énergie $E_0 - E_L$ où E_0 est l'énergie de l'état fondamental de l'exciton et E_L son énergie de liaison. L'intensité de la raie croît quadratiquement par rapport au nombre d'excitons. La queue basse énergie qui apparaît entre les répliques exciton-LO et exciton-2 LO a aussi une variation proportionnelle au carré du nombre d'excitons. Du gain apparaît à l'énergie de la raie P. Ces phénomènes ont été interprétés à l'aide du processus schématisé dans la figure 3.

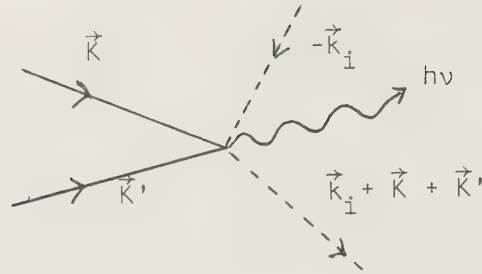


Figure 3.

Deux "excitons-polaritons" de vecteurs d'onde $\vec{k}$ et $\vec{k}'$ entrent en collision. L'un d'eux est diffusé dans un état excité ou dissocié en une paire électron-trou de vecteurs d'onde $\vec{k}_i + \vec{k} + \vec{k}'$ et $-\vec{k}_i$, tandis que l'autre est diffusé d'un état de la branche exciton du polariton à un état de la branche photon, non couplé aux phonons et il sort du cristal comme un photon de luminescence. La conservation des quasi moments est ainsi assurée puisque le vecteur d'onde associé au photon est nul.

Un tel processus permet de justifier la cinétique du spectre observé, sa position en énergie et l'apparition d'une queue basse énergie. En effet, si l'on est à température suffisamment basse pour pouvoir négliger les énergies cinétiques des excitons, la conservation de l'énergie entre les états initiaux et finaux permet d'écrire l'énergie $h\nu$ du photon sous la forme :

$$h\nu = E_0 - E_L - \frac{\hbar^2}{2\mu} k_i^2 \quad (I.1)$$

où μ est la masse réduite électron-trou.

Nous obtenons bien une raie qui apparaît à l'énergie de la raie P, avec une queue basse énergie due aux différentes paires électron-trou dans l'état final. Nous allons aborder maintenant les calculs effectués pour justifier les formes de raie d'émission spontanée et de gain.

2.1.2 - Forme des raies.

La difficulté pour calculer les formes de raies recherchées à l'aide du processus envisagé vient du grand nombre de particules impliquées. La connaissance de l'élément de matrice associé à ce processus nécessite une somme sur tous les états intermédiaires. Nous allons voir que moyennant certaines approximations, il nous est possible de trouver une forme théorique en assez bon accord avec l'expérience.

Le calcul est fait dans le cadre de la théorie des perturbations au second ordre. Le terme perturbateur H_p est la somme des hamiltoniens d'interaction exciton-photon H_1 et d'interaction exciton-exciton H_2 . La probabilité d'émission d'un photon est proportionnelle au carré du module de l'élément de matrice H_p entre l'état initial $| \vec{K}, \vec{K}' >$ à deux excitons et l'état final $| h\nu ; \vec{p}_1 ; \vec{k}_1 + \vec{K} + \vec{K}' >$ qui décrit un photon d'énergie $h\nu$ et une paire électron-trou.

Les approximations mentionnées plus haut consistent à considérer H_2 comme constant et à négliger les corrélations électron-trou dans l'état final.

La structure de bande est décrite simplement par une bande de conduction et une bande de valence supposées paraboliques ; nous négligeons les états excités de l'exciton, ce qui permet de ne retenir qu'un seul état intermédiaire. Les vecteurs d'ondes et les énergies des particules impliquées dans les différentes étapes du processus sont donnés dans le tableau I.

	Etat initial	Etat intermédiaire	Etat final
Exciton	$\vec{K}, \vec{K}' \approx \vec{0}$	$\vec{0}$	
Electron		$\vec{k}_i + \vec{K} + \vec{K}' \approx \vec{k}_i$	$\vec{k}_i$
Trou		$-\vec{k}_i$	$-\vec{k}_i$
Photon			$h\nu$
Energies	$2 E_0 + E_K + E_{K'}$	$E_0 + E_G + \frac{\hbar^2 k_i^2}{2\mu}$	$h\nu + E_G + \frac{\hbar^2 k_i^2}{2\mu}$

Tableau I

Vecteurs d'onde et énergies des particules dans le processus d'émission basé sur l'interaction exciton-exciton.

Si l'on désigne par $N(h\nu)$, n_e , n_h , n_K , $n_{K'}$, les probabilités d'occupation des photons, électrons, trous et excitons dans leurs états respectifs, la probabilité d'émission totale d'un photon est :

$$P_E \propto [1 + N(h\nu)] n_K n_{K'} (1-n_e) (1-n_h)$$

En fait dans les conditions d'excitation qui nous intéressent ici, $n_K, n_{K'}, n_e, n_h \ll 1$ et l'émission spontanée prend la forme :

$$P_{S.E} \propto n_K n_{K'}$$

L'absorption due au processus inverse est proportionnelle à $N(h\nu)(1+n_K)$
 $(1 + n_K) n_e n_h$ et le taux net d'émission stimulée s'écrit :

$$P_G \propto N(h\nu) [n_K n_{K'} - n_e n_h]$$

Comme $n_K n_{K'} \gg n_e n_h$, la courbe de gain a la même forme que l'émission spontanée $P_{SE}(h\nu)$.

Pour évaluer $P_{SE}(h\nu)$ nous calculons tout d'abord l'élément de matrice U_{if} de la transition qui est donné par :

$$U_{if} \propto \frac{\langle h\nu | H_1 | \vec{K} = 0 \rangle \langle \vec{K} = 0 ; k_1 + \vec{K} + \vec{K}' ; -\vec{k}_1 | H_2 | \vec{K}, \vec{K}' \rangle}{\Delta E} \quad (I.2)$$

où ΔE est la différence d'énergie entre l'état final et l'état intermédiaire. Remarquons ici que les diverses paires électron-trou susceptibles de donner un photon avec une énergie déterminée contribuent de façon incohérentes à l'émission. Nous devons donc sommer des probabilités $|U_{if}|^2$. Dans le cadre des approximations mentionnées plus haut nous avons :

$$|U_{if}|^2 \propto \frac{|A|^2}{(E_0 - h\nu)^2} \cdot \frac{1}{(1 + a_0^2 k_1^2)^4} \quad (I.3)$$

a_0 est le rayon de Bohr de l'exciton.

Si les diffusions considérées sont décrites non à partir d'états propres du champ de rayonnement et d'excitons mais en utilisant les états propres des excitons couplés au champ de rayonnement (polaritons)⁽⁶⁾, on peut montrer⁽⁷⁾ que la principale modification^{*} qui s'introduit est la suppression de la divergence pour $h\nu = E_0$, car le dénominateur d'énergie est changé en $(E_0 - h\nu)^2 + \frac{\pi\gamma}{\epsilon} E_0^2$. Nous incorporons cette modification dans les calculs qui suivent. Pour obtenir la forme de raie, nous sommons sur tous les états finaux en tenant compte de la conservation de l'énergie. Si l'on pose $\beta = \frac{1}{kT}$ et que l'on admet une répartition Boltzmanienne des excitons, nous obtenons :

* cf. Appendice A.

$$P_{SE}(h\nu) \propto \frac{|A'|^2}{(E_0 - h\nu)^2 + \frac{\pi \gamma}{\epsilon} E_0^2} \int_0^\infty (E_K)^{1/2} (E_{K'})^{1/2} \exp. -\beta(E_K + E_{K'})$$

$$\times \int \frac{d^3 k_1}{(1 + a_0^2 k_1^2)^4} \delta(E_0 - E_L - h\nu - \frac{\hbar^2 k_1^2}{2\mu} + E_K + E_{K'}) dE_K dE_{K'} \quad (I.4)$$

En tenant compte de l'expression de l'énergie de liaison

$$E_L = \frac{\hbar^2}{2\mu a_0^2}, \quad (I.4) \text{ peut être écrit :}$$

$$P_{SE}(h\nu) \propto \frac{|A'|^2}{(E_0 - h\nu)^2 + \frac{\pi \gamma}{\epsilon} E_0^2} \int_0^\infty (E_K)^{1/2} (E_{K'})^{1/2} \exp. -\beta(E_K + E_{K'})$$

$$\times \int_0^\infty \frac{(\epsilon')^{1/2} d\epsilon'}{(1 + \epsilon'/E_L)^4} \delta(E_0 - h\nu - E_L - \epsilon' + E_K + E_{K'}) dE_K dE_{K'} \quad (I.5)$$

Dans le cas d'une température nulle, (I.5) donne :

$$P_{SE}(h\nu) \propto \frac{(E_0 - E_L - h\nu)^{1/2}}{(E_0 - h\nu)^4 \left[(E_0 - h\nu)^2 + \frac{\pi \gamma}{\epsilon} E_0^2 \right]} \quad (I.6)$$

La variation de $P_{SE}(h\nu)$ donnée par (I.6) est représentée figure 4 où l'on peut comparer les formes expérimentales et théoriques.

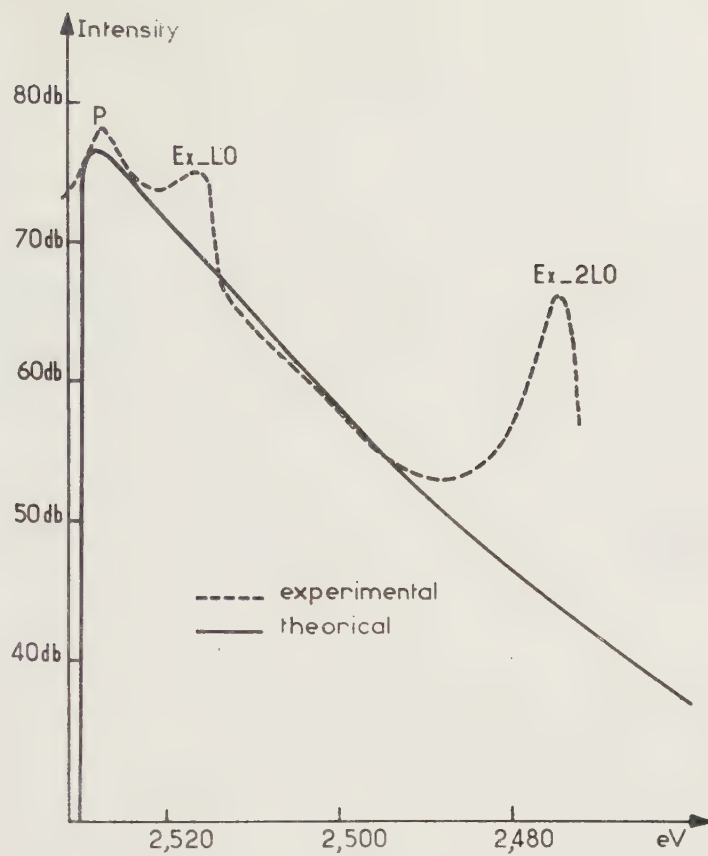


Fig.4 - Forme théorique et expérimentale de la raie P. La forme théorique a été tracée pour $T = 0^{\circ}\text{K}$.

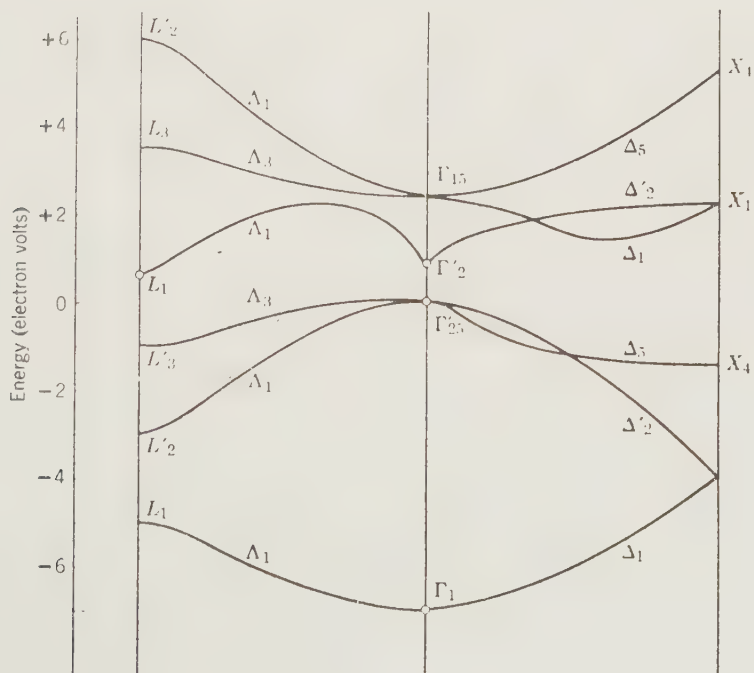


Fig.5 - Structure de bande du Ge.

Afin de tenir compte de la température finie de la distribution d'excitons, un calcul machine des formes de raies correspondantes a été effectué. La queue haute énergie du spectre obtenue pour $\epsilon_0 = E_0 - E_L - h\nu < 0$ est donnée par :

$$P_{SE}(h\nu) \propto \frac{\exp \beta(E_0 - E_L - h\nu)}{(E_0 - h\nu)^2 + \frac{\pi\gamma}{\epsilon} E_0^2} \int_0^{\infty} \frac{(\epsilon' - \epsilon_0)^2 (\epsilon')^{1/2} \exp -\beta\epsilon'}{(1 + \frac{\epsilon'}{E_L})^4} d\epsilon' \quad (I.7)$$

La queue basse énergie obtenue pour $\epsilon_0 = E_0 - E_L - h\nu > 0$ a pour expression :

$$P_{SE}(h\nu) \propto \frac{1}{(E_0 - h\nu)^2 + \frac{\pi\gamma}{\epsilon} E_0^2} \int_0^{\infty} \epsilon'^2 \frac{(\epsilon' + \epsilon_0)^{1/2} \exp(-\beta\epsilon')}{(1 + \frac{\epsilon'}{E_L})^4} d\epsilon' \quad (I.8)$$

Par rapport au cas $T = 0$, une augmentation de la température ne modifie pas la pente de la queue basse énergie qui reste égale à $0,6 \text{ dB/meV}$. La position du maximum est également peu affectée, mais il apparaît un élargissement de la queue haute énergie.

Cette évolution est facile à comprendre. En effet, aux photons émis à basse énergie correspond l'émission simultanée de paires électron-trou de grande énergie cinétique. Une augmentation de la température n'agit que sur l'énergie cinétique des excitons, de l'ordre de kT , donc négligeable par rapport à celle des paires électron-trou formées. La queue basse énergie est donc indépendante de la température. Au contraire, le maximum de la raie P et la queue haute énergie mettent en jeu des paires électron-trou de faible énergie cinétique, non prépondérante devant celle des excitons, d'où une dépendance en fonction de la température.

De toute façon, il serait illusoire d'analyser trop en détail l'influence de la température du côté haute énergie de la raie P car nous avons négligé dans notre calcul les corrélations électron-trou dans l'état final. En tenir compte nous conduirait certainement à une modification du seuil abrupt en $(E_0 - E_L - hv)^{1/2}$.

Ce processus où le gain a la même dépendance spectrale que l'émission spontanée est responsable de l'effet laser pour des cavités de longueur moyenne (quelques centaines de microns).

La dépendance en température est telle qu'il ne fait pas de doute que ce processus concerne deux excitons qui ne sont pas liés.

Notre interprétation a été contestée par MASCHENKO et RAZBIRIN ⁽⁸⁾ qui attribuent la raie P à un effet Auger partiel où, par suite de l'interaction d'un exciton libre et d'un exciton lié à un accepteur neutre (complexe I_1), un photon est émis et le complexe I_1 est ionisé. Ce processus pourrait donner une raie à la même énergie puisque l'énergie de liaison de l'exciton libre est à peu près égale à l'énergie du trou dans le complexe I_1 ; la forme de raie pourrait aussi être caractérisée par une queue basse énergie. La cinétique de cette raie devrait être proportionnelle à $B n_{ex} n_1$ (où n_{ex} est la densité d'excitons libres et n_1 le nombre de complexes I_1), alors que nous proposons une cinétique en $A n^2$, A et B étant du même ordre de grandeur.

Nous avons montré ⁽⁹⁾ que le processus proposé ne permettait pas d'interpréter les observations faites. Tout d'abord, nous avons vu la raie P dans un échantillon très pur où la raie I_1 n'existe pas, contrairement à MASCHENKO et RAZBIRIN. D'autre part, le rapport des intensités attendues pour les deux processus est évalué et l'on montre ainsi que dans le cas où les deux processus pourraient coexister, celui que nous proposons doit l'emporter. La discussion est basée sur l'évaluation du rapport $\frac{n_{ex}}{n_1}$ à partir des sections radiatives du complexe I_1 et de l'exciton libre avec phonon.

Tous les résultats qui précèdent ont été obtenus moyennant de nombreuses approximations ; il est toutefois intéressant de noter qu'un modèle aussi simple donne des résultats en accord aussi bon avec l'expérience.

Notre modèle proposé pour expliquer les expériences relatives au sulfure de cadmium a été repris depuis ⁽¹⁰⁾, ⁽¹¹⁾ pour expliquer une extra-luminescence apparaissant aussi pour des excitations assez élevées dans le sélénure de cadmium et dans l'oxyde de zinc. Dans ces substances aussi le caractère non lié des excitons qui interviennent a été souligné par ces auteurs.

2.2. - Germanium.

Alors que l'interaction exciton-exciton s'était manifestée par le scattering de deux excitons libres vers des états polariton-photon et exciton excité ou paire électron-trou, dans le cas d'un certain nombre de semiconducteurs II-VI, il en est tout autrement dans le germanium où l'existence d'un complexe à deux excitons, la molécule excitonique a été mise en évidence. Comme nous l'avons déjà signalé, le rapport $\frac{m_e}{m_h}$ des masses d'électron et de trou est très favorable, dans le cas du germanium, à l'existence de la molécule excitonique.

2.2.1. - Rappels sur le germanium.

La structure de bande du germanium est représentée sur la figure 5. La bande de valence a une dégénérescence d'ordre 4 en $\vec{k} = 0$, si l'on tient compte des spins. La troisième bande de valence est repoussée à 300 meV par l'interaction spin-orbite. Etant donné que l'énergie de liaison de l'exciton est d'environ 4 meV, nous négligeons cette bande de valence (approximation du couplage spin-orbite infini). La bande de conduction présente un minimum en bord de zone dans la direction $\vec{k}_c = (1,1,1)$ avec une dégénérescence 2 due au spin.

Il y a quatre directions équivalentes à $(1,1,1)$. La fonction d'onde d'un exciton est décrite par une combinaison linéaire d'états d'électron au voisinage de $\vec{k} = \vec{k}_c$ et de trous au voisinage de $\vec{k} = 0$

L'invariance de translation ⁽¹²⁾ empêche tout effet du type vallée-orbite rencontré pour les états d'impuretés où la dégénérescence due aux quatre vallées est levée par le potentiel central de l'impureté.

Les règles de sélection qui régissent la recombinaison des excitons sont les mêmes que celles du bande à bande. Sont permises les annihilations d'excitons avec émission de phonon LA et TO. La recombinaison avec émission d'un phonon TA est interdite. Cette règle de sélection n'est toutefois stricte qu'en $\vec{k} = \vec{k}_c$; si la distribution des excitons ou des porteurs est élargie par la température, on voit apparaître une raie correspondant à l'émission des phonons TA. ⁽¹³⁾

2.2.2. - Faits expérimentaux.

Un spectre de recombinaison typique à 4,2°K du Ge, excité par une lampe, est représenté figure 6. La raie A située à 713,5 meV est due à la recombinaison d'un exciton avec émission d'un phonon LA. Deux autres pics notés B et B₁ sont situés à 708,4 et 699,7 meV. Ces raies B et B₁ disparaissent dès que la température excède une dizaine de degrés.

La raie B apparaît du côté basse énergie par rapport à la raie A et à 5,1 meV de celle-ci ; d'autre part la différence d'énergie entre B et B₁ correspond à la séparation entre phonons LA et TO ⁽¹⁴⁾. On note la présence d'une queue basse énergie importante. La figure 7 reproduit un spectre observé à 1,8°K. Les pics B et B₁ y sont accompagnés d'une raie additionnelle à 728,1 meV. Les raies B, B₁ et B₂ sont respectivement situées à environ 5 meV des répliques phonon LA, TO et TA de l'exciton vers les basses énergies. Les cinétiques des raies A et B en fonction de l'excitation J à une température de 4°K sont représentées fig.8.

(i) Pour les excitations les plus basses, les cinétiques ont les comportements suivants :

$$I_A \propto J \quad \text{et} \quad I_B \propto J^2$$

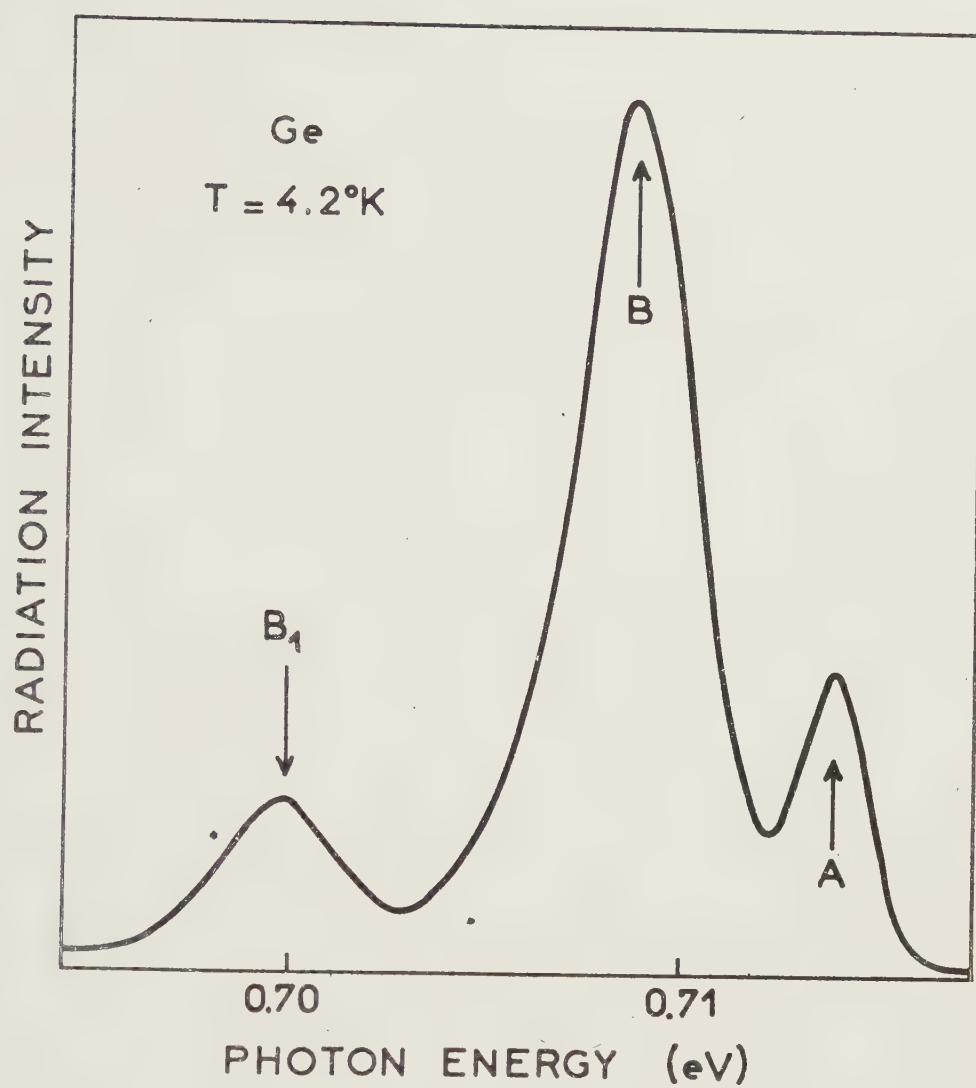


Fig.6 - Spectre de luminescence du Ge à $4,2^{\circ}\text{K}$.

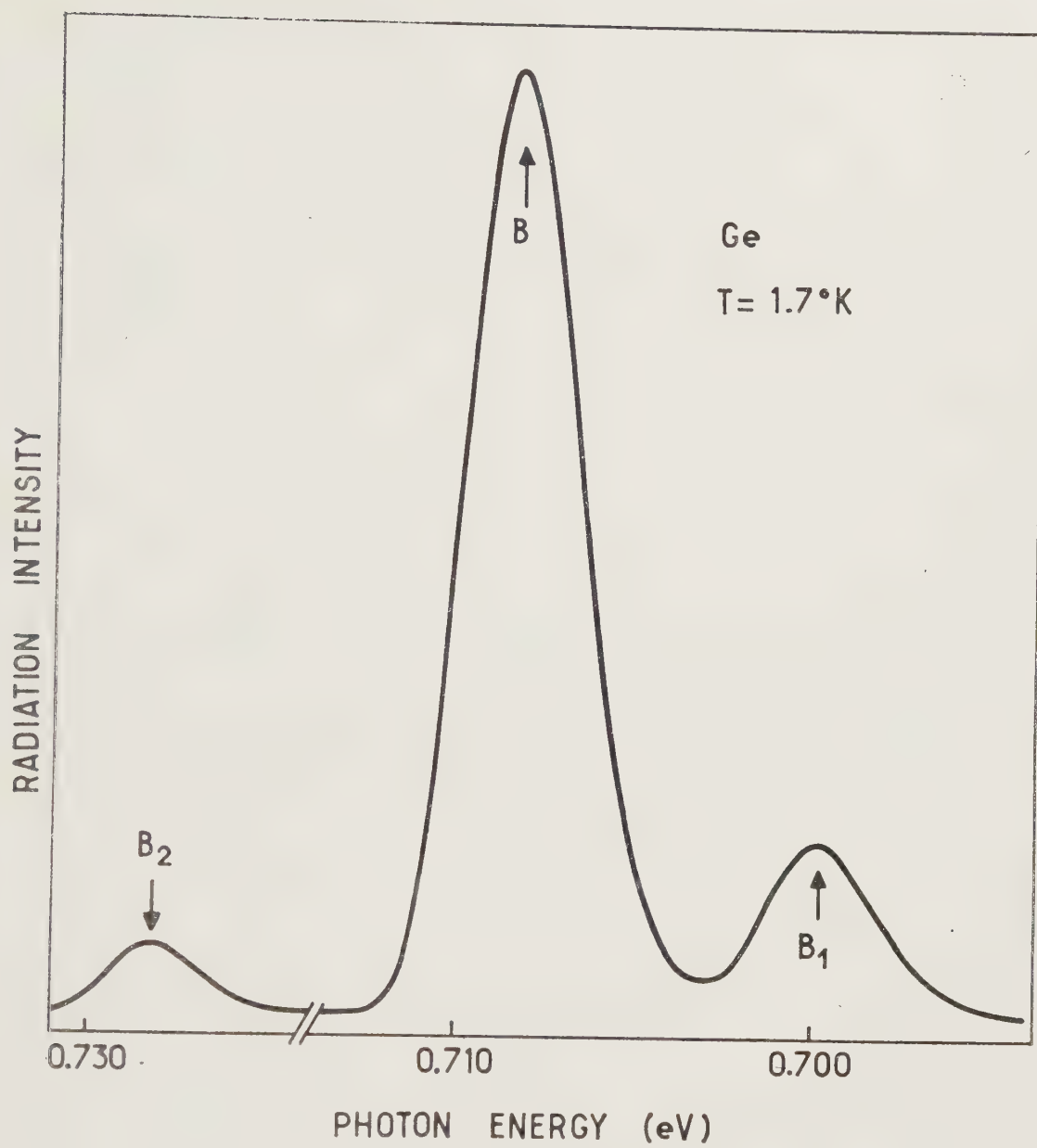


Fig.7 - Spectre de luminescence du Ge à $1,8^\circ\text{K}$.

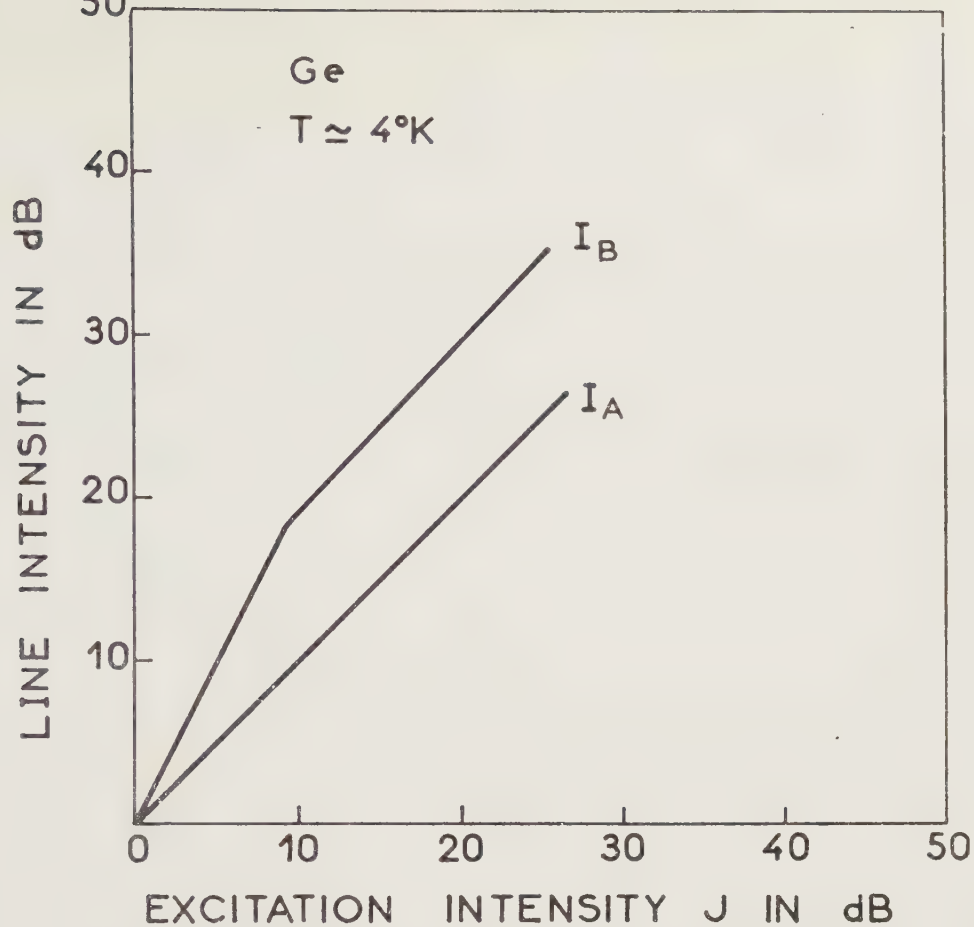


Fig.8 - Cinétique des raies A et B en fonction de J dans Ge
 Le choix du niveau 0 dB est arbitraire.

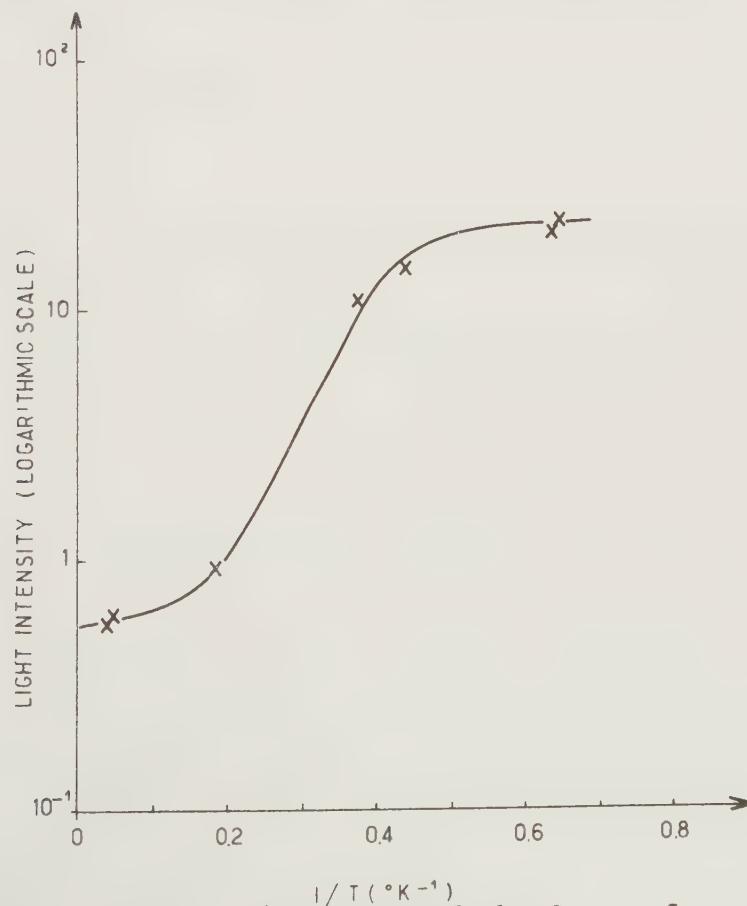


Fig.10 - Evolution du signal total du Ge en fonction de la température.

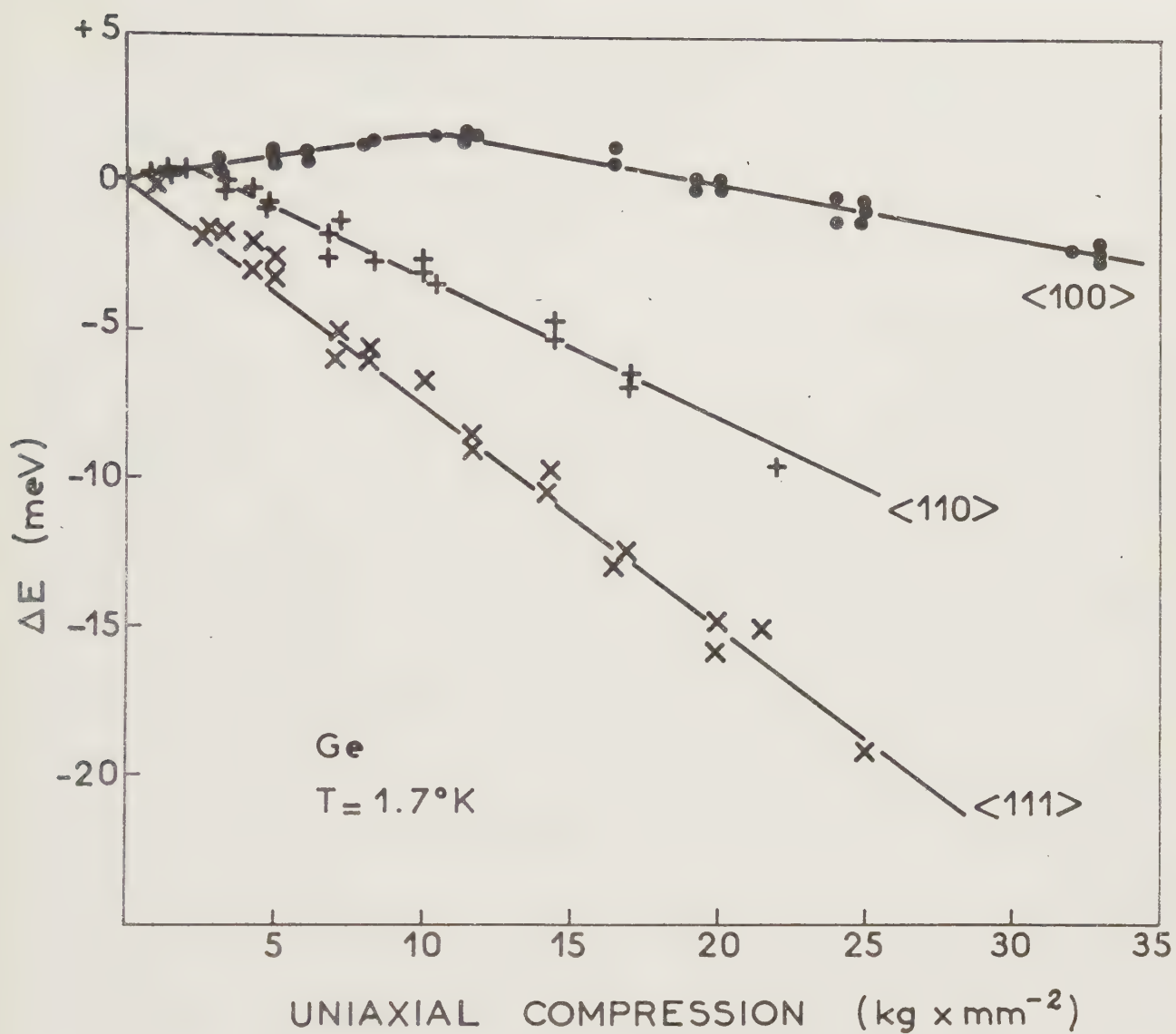


Fig.9 - Déplacement de la raie B dans Ge à 1,8°K en fonction de la pression.

(ii) Pour les plus fortes excitations, les dépendances suivantes sont observées :

$$I_A \text{ et } I_B \text{ toutes deux } \propto J.$$

A 1,8°K on observe uniquement le comportement linéaire de I_B en fonction de J .

D'autre part, nous avons étudié la cinétique des spectres de recombinaison des excitons dans le Si où la situation est assez analogue. Dans les cas (i), le comportement des raies homologues de A et B est le même que dans Ge alors que pour (ii) $I_A \propto J^{1/2}$ et $I_B \propto J$ dans Si.

Des expériences de pression uniaxiale faites sur la raie B dans le Ge, nous ne retiendrons que le résultat suivant, à savoir que la pente de la droite donnant le déplacement de la raie B en fonction de la pression appliquée est la même que pour la raie A aux fortes pressions dans les trois directions. (Fig.9).

2.2.3 - Discussion et interprétation.

L'ensemble des faits expérimentaux exposés nous a conduit à donner une interprétation basée sur l'existence d'un complexe à deux excitons liés ou molécule excitonique (M.E.).^(15a)

L'observation d'un tel complexe a été reportée pour la première fois par HAYNES dans Si^(15b). Dans le modèle de Haynes, l'annihilation radiative de la molécule se produit de façon analogue au processus exciton-exciton envisagé précédemment, l'énergie de la molécule excitonique se partageant entre un photon et une paire électron-trou éjectés dans leurs bandes respectives.

Une faible énergie de liaison E_B du complexe (de l'ordre du meV) justifie la dépendance en température de la raie B. L'existence d'une queue basse énergie se comprend facilement comme en (I.1).

La position en énergie de la raie s'explique aisément en tenant compte de la conservation de l'énergie entre l'état initial ($2 E_O - E_B$) et l'état final ($h\nu + h\omega + E_G + \frac{\hbar^2 k_i^2}{2\mu}$) pour une paire électron-trou libre ou ($h\nu + h\omega + E_O^*$) pour un état excité d'énergie E_O^* de l'exciton.

Le démarrage de la raie devrait se produire pour $h\nu + \hbar\omega = E_O - E_B$ et la position moyenne est donnée par $h\nu + \hbar\omega = E_O - E_B - E_L$. ceci est en bon accord avec l'expérience pour une énergie E_B de l'ordre du meV.

Pour interpréter les résultats relatifs à la cinétique des raies A et B, nous allons écrire les équations qui régissent l'évolution des populations d'excitons et de molécules excitoniques. Nous discutons ici des expériences faites à température assez basse pour pouvoir considérer que la plupart des paires électron-trou injectées sont liées en excitons. Le rôle de la pompe est donc de créer directement des excitons, et nous admettons que les paires électron-trou créées par la dissociation de molécules excitoniques se reforment immédiatement en excitons.

Les deux équations différentielles que nous allons écrire sont donc couplées, les excitons jouant le rôle de source pour les molécules excitoniques qui, elles-mêmes, peuvent redonner des excitons par annihilation radiative ou effet Auger.

Dans ces conditions, les équations cinétiques s'écrivent :

$$\frac{dn_{ex}}{dt} = J - A n_{ex}^2 + 2 A' n_b - \frac{n_{ex}}{\tau_{ex}} + \frac{n_b}{\tau_b} \quad (I.9)$$

$$\frac{dn_b}{dt} = \frac{A n_{ex}^2}{2} - \frac{n_b}{\tau_b} - A' n_b \quad (I.10)$$

n_{ex} et n_b sont les densités d'excitons et de molécules excitoniques A, A' sont respectivement les coefficients relatifs à la liaison de deux excitons en une molécule excitonique et au processus inverse de dissociation thermique.

τ_{ex} et τ_b sont les durées de vie des excitons et des molécules excitoniques . Si l'on désigne par N_{ex} le nombre total d'excitons et N_b le nombre total de molécules excitoniques pouvant exister à la température T, nous avons :

$$\frac{A'}{A} = \frac{N_{ex}^2}{N_b} \exp\left(-\frac{E_B}{kT}\right) \quad (I.11)$$

En régime permanent (I.9) et (I.10) donnent :

$$0 = J - A n_{ex}^2 + 2 A' n_b - \frac{n_{ex}}{\tau_{ex}} + \frac{n_b}{\tau_b} \quad (I.12a)$$

$$0 = \frac{A}{2} n_{ex}^2 - n_b \left(A' + \frac{1}{\tau_b} \right) \quad (I.12b)$$

Un système équivalent est donné par :

$$0 = \frac{A}{2} n_{ex}^2 - n_b \left(A' + \frac{1}{\tau_b} \right)$$

$$0 = J - \frac{n_{ex}}{\tau_{ex}} - \frac{n_b}{\tau_b} \quad (I.13)$$

La relation entre n_b et n_{ex} est toujours quadratique et (I.12) permet d'écrire :

$$0 = J - \frac{n_{ex}}{\tau_{ex}} - \frac{A}{2} \frac{n_{ex}^2}{(1 + A' \tau_b)} \quad (I.14)$$

Aux basses excitations le terme n_{ex}^2 peut être négligé et nous obtenons

$$\underline{I_A} \propto J \quad \text{et} \quad \underline{I_B} \propto J^2$$

Cependant si aux fortes excitations nous pouvons encore expliquer la situation dans le Si à l'aide de ces équations car alors $\underline{n_{ex}} \propto J^{1/2}$

et $\underline{n_b} \propto J$, il n'en est pas de même dans le Ge où à la fois I_A et I_B varient linéairement avec J.

Une cinétique analogue à celle du germanium a été observée dans Cu Cl⁽¹⁶⁾ ; le modèle proposé⁽¹⁷⁾ pour expliquer les comportements linéaires des raies dues aux excitons et aux molécules excitoniques repose sur la distinction entre excitons thermiques et excitons optiques, les excitons optiques ($\vec{k} = 0$) pouvant donner un photon directement.

Si ce modèle peut éventuellement expliquer la situation expérimentale dans le cas d'un semiconducteur à gap direct, il est inutilisable dans le cas d'un gap indirect où les excitons de bas de bande dont le vecteur d'onde est égal à $\vec{k}_c$, ne peuvent s'annihiler radiativement qu'avec l'émission simultanée d'un phonon et n'ont donc pas de raison d'être distingués des excitons ayant une énergie cinétique de translation.

Nous avons donc introduit dans les équations (I.9) et (I.10) un terme supplémentaire qui permet de trouver pour des excitations suffisamment fortes une relation linéaire entre n_b et n_{ex} . Ceci peut être réalisé de deux façons différentes, soit en ajoutant un terme $C'n_b^2$ tenant compte de collisions entre biexcitons, soit un terme $C n_b n_{ex}$ tenant compte de collisions biexciton-exciton.

En fait, le terme en $C'n_b^2$ conduit à des résultats contradictoires avec les expériences de mesures de durée de vie sur la molécule excitonique. A partir de (I.9) et (I.10), nous avons la relation suivante pour l'évolution des populations n_{ex} et n_b lorsque l'on coupe la pompe ($J = 0$) :

$$\frac{dn_{ex}}{dt} + 2 \frac{dn_b}{dt} = - \frac{n_{ex}}{\tau_{ex}} - \frac{n_b}{\tau_b} \quad (I.15)$$

A 1,8°K où les excitons ne jouent aucun rôle, nous voyons que la constante de temps τ caractérisant la décroissance exponentielle du signal est $2\tau_b$.

L'adjonction du terme $C n_b n_{ex}$ dans les équations (I.9) et (I.10) ne modifie pas l'équation (I.15) et τ reste donc constant, ce qui est effectivement observé. Au contraire, l'introduction d'un terme tel que $C' n_b^2$ conduirait à la relation suivante :

$$2 \frac{dn_b}{dt} = - \frac{n_b}{\tau_b} + C' n_b^2 \quad (I.16)$$

Il en résulterait donc une modification de la constante de temps τ au-delà du coude de la cinétique.

Nous pouvons donc écrire les équations (I.9) et (I.10) sous la forme :

$$\frac{dn_{ex}}{dt} = J - A n_{ex}^2 + 2 A' n_b - \frac{n_{ex}}{\tau_{ex}} + \frac{n_b}{\tau_b} + 2 C n_b n_{ex} \quad (I.17)$$

$$\frac{dn_b}{dt} = \frac{A}{2} n_{ex}^2 - \frac{n_b}{\tau_b} - A' n_b - C n_b n_{ex} \quad (I.18)$$

Pour les excitations assez fortes $C n_{ex} > \frac{1}{\tau_b} + A'$ et (I.18) en régime permanent donné : $\frac{A}{2} n_{ex} = C n_b$ soit un comportement analogue pour I_A et I_B . De plus, la relation (I.13) toujours valable permet d'obtenir :

$$\left(\frac{1}{\tau_{ex}} + \frac{A}{2C \tau_b} \right) n_{ex} = J \quad (I.19)$$

ce qui traduit bien une cinétique linéaire pour les deux raies.

Les analyses des temps de décroissance des impulsions lumineuses à 1,8°K d'une part, où seules rayonnent les molécules excitoniques et à une température où seuls rayonnent les excitons d'autre part, ont permis d'attribuer aux paramètres τ_b et τ_{ex} les valeurs de 5 μ sec. et 2 μ sec. respectivement.

La condition de raccordement des régimes linéaire et quadratique au coude de la cinétique de I_B où $C n_b n_{ex}$ doit être du même ordre de grandeur que $\frac{1}{\tau_b}$ conduit à une valeur de C de l'ordre de $10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ sec.}^{-1}$ et permet d'attribuer à A une valeur de l'ordre de $10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ sec.}^{-1}$

La longueur de diffusion de M.E. a pu être appréciée en faisant des expériences sur des échantillons minces, d'épaisseur de plus en plus réduite. Lorsque l'épaisseur de l'échantillon devient inférieure à 100μ , l'impulsion se déforme et il apparaît une partie rapide en début d'impulsion ($\tau \sim 2 \mu \text{ sec.}$) et une partie plus lente en fin d'impulsion ($\tau \sim 10 \mu \text{ sec.}$). L'analyse spectrale de ces deux parties de l'impulsion révèle un changement dans la largeur de la raie I_B qui passe de 4,6 meV en début d'impulsion à 3,5 meV en fin d'impulsion.

Nous avons interprété ce phénomène en l'attribuant à l'augmentation de la densité de molécules excitoniques lorsque l'on travaille sur une épaisseur de l'ordre de leur longueur de diffusion qui serait donc d'environ 100μ .

Nous pouvons aussi expliquer les résultats en pression uniaxiale. Il est normal d'après la formule donnant la position moyenne de la raie que le déplacement de celle-ci soit le même que le déplacement observé sur le gap ou sur l'exciton.

L'apparition à très basse température de la composante B_2 due au phonon TA s'interprète aisément si l'on remarque que la fonction d'onde d'une molécule excitonique de vecteur d'onde $\vec{k} = 0$ peut être décomposée sur les fonctions d'ondes des excitons :

$$\Psi_{M.E} = \sum_k A(k) \Psi_k \cdot \Psi_{-k}$$

L'extension en k de la fonction $A(k)$ permet de rendre compte de la levée de l'interdiction qui n'est stricte que pour $\vec{k} = \vec{k}_c$ comme nous l'avons déjà mentionné.

Le modèle de recombinaison proposé a donc l'avantage d'expliquer de façon satisfaisante les observations expérimentales relatives à la raie B. Nous tenons à mentionner que le modèle des gouttes proposé par un ensemble de chercheurs soviétiques reprenant une idée de KELDYSH⁽¹⁸⁾ est en contradiction avec les résultats obtenus sur les cinétiques de la raie A dans le Si et le Ge. En effet, d'après ce modèle, les excitons joueraient le rôle des molécules d'une vapeur qui, lorsqu'elle devient saturante, se condense en une phase liquide (gouttes de plasma électron-trou). S'il en était ainsi dans le modèle proposé, au moment où les gouttes de liquide apparaissent (apparition de la raie B), la pression de la vapeur saturante devrait rester constante ; en d'autres termes, le signal I_A ne devrait plus augmenter avec l'excitation. Ceci est en contradiction avec les observations expérimentales à la fois dans le silicium et le germanium.

2.2.4. - Durées de vie radiatives des excitons (E.L.) et molécules excitoniques (M.E.) .

Nous avons toujours été frappés par le fait que dans les mêmes conditions d'excitation le signal émis, lorsque le système rayonne par l'intermédiaire des M.E. , est beaucoup plus intense que lorsque l'émission a lieu par l'intermédiaire d'excitons. Pour préciser ce point, nous avons effectué des mesures de rendement en utilisant une technique de substitution et en comparant les signaux émis dans les mêmes conditions d'excitation par le germanium et l'antimoniure de gallium dont l'émission a lieu vers 780 meV. A partir des mesures de rendement effectuées par LAVALLARD⁽¹⁹⁾, il nous est possible d'encadrer les valeurs des rendements η pour (E.L.) et (M.E.) et de déduire les valeurs des temps de vie radiatifs correspondants.

η (%)	Ge		Si	
	E.L.	M.E.	E.L.	M.E.
	1,15-0,23	30 - 6,5		
Temps de vie total (μ sec.)	3	5	2,6	$60 \cdot 10^{-3}$
τ^r (μ sec)	260-1300	16 - 80		
$\tau^r_{E.L.} / \tau^r_{M.E.}$	16		25	
τ^r (μ sec.) calculé	3000		200	

Tableau II

Durées de vie dans le Ge et le Si. Les valeurs limites indiquées correspondent aux valeurs limites du rendement dans GaSb.

Les résultats obtenus figurent dans le tableau II. Les valeurs pour le silicium sont calculées d'après les données expérimentales de CUTHBERT⁽²⁰⁾.

Le rapport des temps de vie radiatifs $\tau^r_{E.L.} / \tau^r_{M.E.}$ est déduit du rapport des signaux intégrés dans les mêmes conditions d'excitation et observés lors du réchauffement de l'échantillon depuis une température de 1,8°K (M.E.) jusqu'à une température de 20°K (E.L.) (fig.10). Afin de justifier la valeur du temps de vie radiatif de l'exciton nous avons calculé $\tau^r_{E.L.}$ en utilisant le bilan détaillé et les données sur l'absorption dans le Ge⁽²¹⁾. Pour ce, on relie le taux d'émission spontanée $R(h\nu) d(h\nu)$ au coefficient d'absorption $\alpha(h\nu)$ à l'aide de l'expression donnée par

VAN ROESBROECK et SCHOCKLEY⁽²²⁾ :

$$R(h\nu) d(h\nu) = \frac{8\pi (kT)^3}{c^2 h^3} n^2 \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \alpha(h\nu) \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) d\left(\frac{h\nu}{kT}\right) \quad (I.20)$$

n est l'indice de réfraction et l'on a supposé $\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) \gg 1$. En fait il nous faut pour obtenir $\alpha(h\nu)$ aux fréquences d'émission qui nous intéressent, le relier à $\alpha(h\nu)$ aux fréquences correspondant à l'absorption d'un photon avec émission d'un phonon, seule observée aux basses températures. Ce coefficient peut s'écrire $A(h\nu - E_0 - \hbar\omega)^{3/2}$ où E_0 est l'énergie de l'exciton et $\hbar\omega$ l'énergie du phonon LA.

En comparant l'absorption d'un photon qui a lieu à l'énergie $E_0 - \hbar\omega$ (absorption simultanée d'un phonon) à l'absorption à l'énergie $E_0 + \hbar\omega$ (émission d'un phonon) on peut écrire $\alpha(h\nu)$:

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_0 - \hbar\omega)^{1/2} \left(\frac{\Delta E - \hbar\omega}{\Delta E + \hbar\omega}\right)^2 \exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \left(\frac{E_0 - \hbar\omega}{E_0 + \hbar\omega}\right)^2 \quad (I.21)$$

où ΔE est la différence d'énergie existant entre le gap direct et le niveau d'énergie E_0 . Le temps de vie radiatif des excitons en bas de bande, dont la densité est désignée par $(n_{ex})_0$ s'obtient à l'aide de la formule suivante :

$$\frac{(n_{ex})_0}{\tau_{E.L}^r} = \int_0^\infty R(h\nu) d(h\nu) \quad (I.22)$$

Après quelques manipulations évidentes, si l'on pose $u = \frac{h\nu - E_0 - \hbar\omega}{kT}$ on obtient pour $\tau_{E.L}^r$ la relation :

$$\frac{(n_{ex})_0}{\tau_{E.L}^r} = A \cdot \frac{8\pi (kT)^{3/2}}{c^2 h^3} n^2 \frac{(E_0 - \hbar\omega)^4}{(E_0 + \hbar\omega)^2} \left(\frac{\Delta E - \hbar\omega}{\Delta E + \hbar\omega}\right)^2 \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) \int_0^\infty u^{1/2} e^{-u} du \quad (I.23)$$

A la température T, $(n_{ex})_0$ est donné par :

$$(n_{ex})_0 = 32 \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} \exp - \frac{E_0}{kT} \quad (I.24)$$

D'autre part, en tenant compte de $\int_0^\infty u^{1/2} e^{-u} du = \frac{\pi^{1/2}}{2}$,

on peut écrire(I.23) sous la forme :

$$\frac{1}{\tau_{E.L.}^r} = \frac{A}{32} \frac{(E_0 - \hbar\omega)^4}{(E_0 + \hbar\omega)^2} \left(\frac{\Delta E - \hbar\omega}{\Delta E + \hbar\omega} \right)^2 \frac{n^2}{\sigma^2} \frac{1}{(2m)^{3/2}} \quad (I.25)$$

En utilisant les données suivantes :

$$\begin{aligned} E_0 - \hbar\omega &= 0,713 \text{ eV} \\ E_0 + \hbar\omega &= 0,767 \text{ eV} \\ \Delta E &= 140 \text{ meV} \\ n^2 &= 16 \\ m_{ex} &= 0,5 \quad m_0 \\ A &= 20 \text{ cm}^{-1}(\text{eV})^{-1/2} \end{aligned}$$

l'application numérique conduit à une valeur de $\tau_{E.L.}^r = 3 \text{ m sec.}$
Cette valeur est en assez bon accord avec la valeur déduite de nos expériences.

Dans l'appendice B, nous traitons de l'évaluation théorique du rapport des temps de vie radiatifs de E.L. et M.E. et nous discutons l'influence de l'effet Auger total sur le temps de vie de la molécule excitonique.

A ce stade, nous aimerions conclure en faisant remarquer que les expériences de luminescence sur la raie B s'interprètent très bien à l'aide de l'annihilation radiative de la molécule excitonique. Ce modèle permet aussi de rendre compte des observations de VAVILOV⁽²³⁾ qui explique une absorption dans l'infra-rouge lointain (8 meV) en termes de plasmons des gouttes électron-trou.

Nous pouvons justifier cette absorption avec le modèle de la M.E. en notant que la décomposition du complexe M.E. en deux paires électron-trou nécessite une énergie de 8 meV environ et qu'elle permet d'expliquer la dissymétrie de la raie d'absorption (queue haute énergie causée par des paires électron-trou ayant une certaine énergie cinétique).

CHAPITRE II

INTERACTION EXCITON-PORTEUR LIBRE

Dans ce chapitre, nous abordons l'étude d'un nouveau processus radiatif apparaissant dans le sulfure de cadmium lorsque celui-ci est fortement excité. Ce processus nouveau est lié à l'interaction d'un exciton avec un porteur libre. Nous avons vu dans le chapitre précédent que l'annihilation radiative d'un exciton ayant un vecteur d'onde $\vec{K} \neq 0$ exigeait un transfert du $\vec{K}$ de cet exciton à une autre particule, phonon ou exciton. Aux très fortes densités d'excitation ($J > 3 \text{ A/cm}^2$), les densités de porteurs créés deviennent importantes et l'on peut se demander si l'interaction Coulombienne entre exciton et porteur libre contribue efficacement à la diffusion d'un exciton d'un état $\vec{K} \neq 0$ vers un état $\vec{K} = 0$ où il peut rayonner. Nous analysons tout d'abord les résultats expérimentaux. ⁽⁵⁾

1. - RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'échantillonnage de l'impulsion lumineuse émise permet l'enregistrement des courbes d'émission spontanée et du gain associé à différents retards après le début de l'impulsion. La figure 11 montre l'évolution dans le temps des spectres pour une intensité d'excitation $J = 10 \text{ A/cm}^2$. Le déplacement du maximum de la courbe de gain est énorme ; il ne peut être attribué à la variation de la largeur de la bande interdite en fonction de la température du réseau car celle-ci devrait atteindre 300°K en fin d'impulsion. En fait, la variation de la raie d'émission spontanée permet d'affirmer que l'échauffement en cours d'impulsion ne dépasse pas quelques dizaines de degrés.

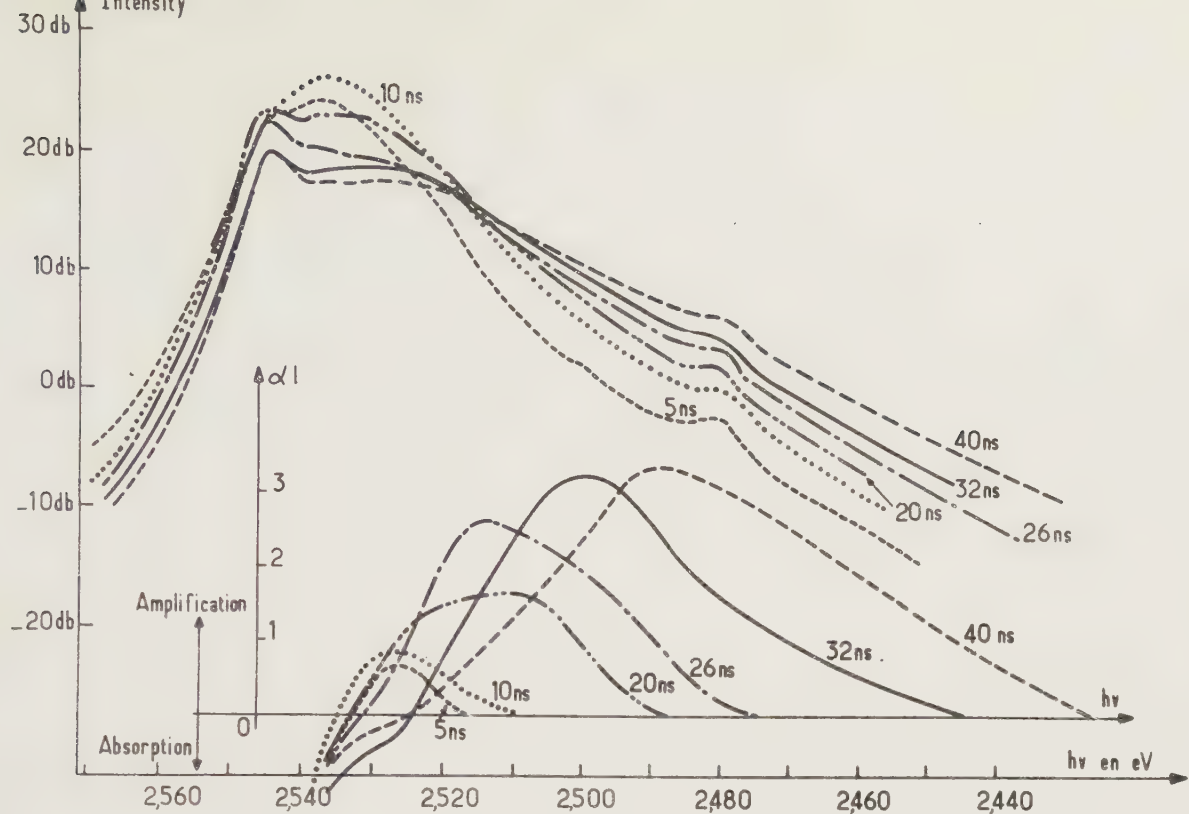


Fig.11 - A : Variation dans le temps de l'émission spontanée à haute excitation ($J = 10 \text{ A/cm}^2$).

B : Variation de $\alpha(h\nu) \times$ dans les mêmes conditions.

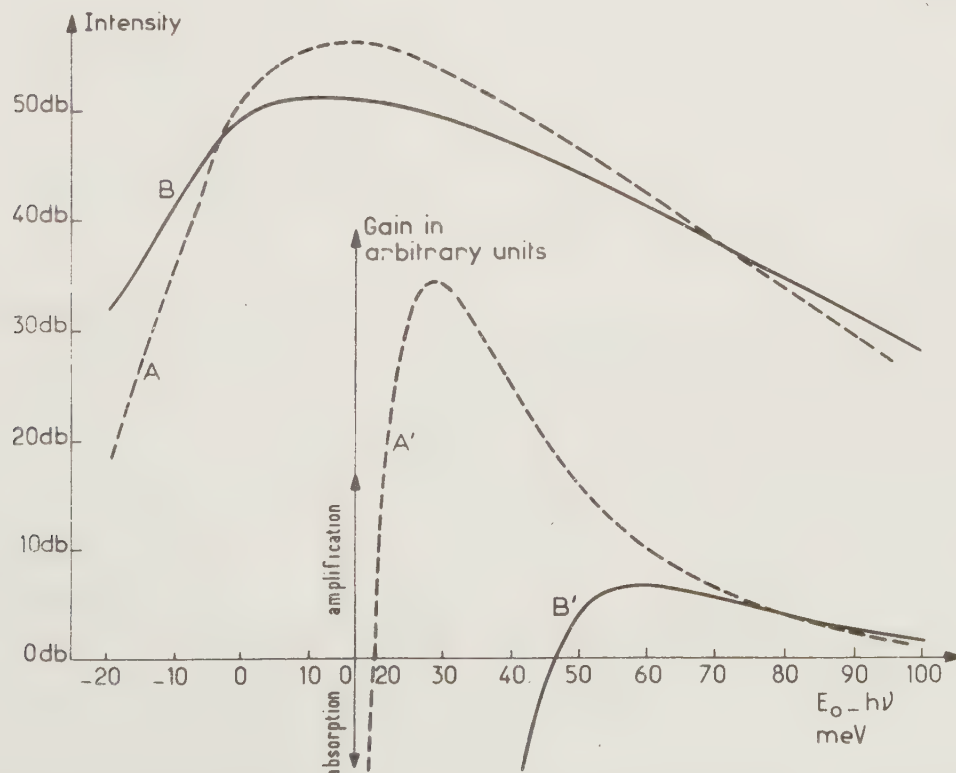


Fig.12 - Formes théoriques des courbes d'émission spontanée et de gain correspondant au processus d'interaction exciton-électron.

A et A'	$KT = 3 \text{ meV}$	$KT_e = 4 \text{ meV}$	$n_{ex} = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
B et B'	$KT = 4 \text{ meV}$	$KT_e = 8 \text{ meV}$	$n_{ex} = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

2 - ETUDE THEORIQUE

Le processus envisagé pour interpréter ces observations est schématisé fig.11 bis

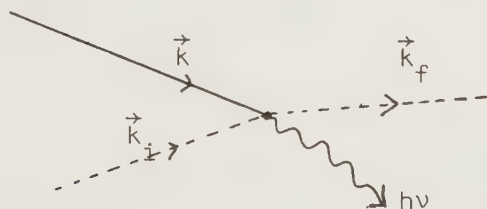


Figure 11 bis

Dans la phase initiale un exciton $\vec{K}$ et un électron $\vec{k}_i$ sont diffusés dans un état intermédiaire où $\vec{K} = 0$ et $\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{K}$ et dans la phase finale un photon $h\nu$ est émis.

Dans le tableau III sont indiqués les vecteurs d'onde et les énergies des particules.

	Etat initial	Etat Intermédiaire	Etat final
Exciton	$1s, \vec{K}$	$ns, \vec{K} = 0$	
Electron	$\vec{k}_i$	$\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{K}$	$\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{K}$
Photon			$h\nu$
Energies	$E_0 + \frac{\hbar^2 \vec{K}^2}{2M} + \frac{\hbar^2 \vec{k}_i^2}{2m_e}$	$E_0 + \frac{\hbar^2}{2m_e} (\vec{k}_i + \vec{K})^2$	$h\nu + \frac{\hbar^2}{2m_e} (\vec{k}_i + \vec{K})^2$

Tableau III

Un processus semblable a été proposé pour expliquer l'absorption de photons d'énergie inférieure à celle de la bande interdite dans le cas de transition bande à bande. (24)

Nous considérons des distributions de Boltzman d'excitons et d'électrons caractérisées par des températures T et T_e . T_e peut être supérieur à T , car, les très courtes durées de vie intervenant dans le CdS, empêchent une bonne thermalisation des excitons et des porteurs entre eux; le mode d'excitation est donc susceptible de créer des porteurs chauds.

Comme dans le cas précédent, nous calculons la forme de la raie spontanée et la courbe de gain associée à l'aide d'un calcul de perturbations au second ordre.

La probabilité d'émission d'un photon est :

$$P_E \propto [1 + N(h\nu)] n_K n_{k_i} (1 - n_{k_f})$$

Les mêmes approximations que celles faites au chapitre I permettent d'écrire pour l'émission spontanée :

$$P_{SE} \propto n_K n_{k_i}$$

L'absorption est proportionnelle à $N(h\nu) (1 + n_K) (1 - n_{k_i}) n_{k_f}$ et le taux net d'émission stimulée prend la forme :

$$P_G \propto n_K (n_{k_i} - n_{k_f}) - n_{k_f} \quad (II.0)$$

Appelons $|U_{if}|^2$ la probabilité qu'a un photon d'être émis à partir d'un état initial $|1s \vec{K}; \vec{k}_i\rangle$ lorsque l'électron est diffusé vers un état $|\vec{k}_f\rangle$.

2.1. - Calcul de U_{if}

Un calcul rigoureux de U_{if} exige une sommation sur tous les états intermédiaires (états excités de l'exciton). La comparaison du calcul qui suit avec celui de la forme de raie théorique de la raie

d'exciton avec émission d'un phonon LO ⁽²⁵⁾ nous a permis de négliger l'influence des états intermédiaires excités. Afin de simplifier, nous considérons donc seulement l'état intermédiaire 1s. Dans ces conditions, nous avons :

$$U_{if} \propto \frac{(h\nu |H_1| 1s, \vec{0} \rangle \langle k_f; 1s, \vec{0} | H_2 | 1s, \vec{k}; \vec{k}_i \rangle}{\Delta E} \quad (II.1)$$

où :

H_1 : Hamiltonien d'interaction exciton+photon

H_2 : Hamiltonien de la perturbation Coulombienne.

$\vec{k}_i$: Vecteur d'onde de l'état initial de l'électron

$\vec{k}_f$: Vecteur d'onde de l'état final de l'électron.

$|1s, \vec{k}\rangle$: Exciton de vecteur d'onde $\vec{k}$ dans l'état 1s.

$\Delta E = E_0 - h\nu$: Différence d'énergie entre l'état final et intermédiaire.

$M = m_e + m_h$: masse effective de l'exciton.

2.2. - Calcul de l'élément de matrice d'interaction.

L'Hamiltonien du système à trois particules s'écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_2 - \frac{\hbar^2}{2m_h} \Delta_h + \frac{e^2}{\epsilon} \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1h}} - \frac{1}{r_{2h}} \right) \quad (II.2)$$

La fonction d'onde de l'état initial est donnée par :

$$\frac{1}{\Omega(2)^{1/2}} \left[\phi_{1s}(r_{1h}) \exp(\vec{k} \vec{R}_1 + \vec{k}_1 \vec{r}_2) - \phi_{1s}(r_{2h}) \exp(\vec{k} \vec{R}_2 + \vec{k}_1 \vec{r}_1) \right]$$

(II.3)

où $\vec{R}_i = \frac{m_e \vec{r}_i + m_h \vec{r}_h}{M}$, Ω est le volume du cristal et $\exp.a$ est utilisé pour désigner $\exp.ia$. Les termes perturbateurs sont respectivement $\frac{e^2}{\epsilon} \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{2h}} \right)$ (II.4)

pour la première partie de la fonction d'onde (II.3) et

$$\frac{e^2}{\epsilon} \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1h}} \right) \quad (II.5)$$

pour la seconde partie.

La fonction d'onde associée à $\langle \vec{k}_f ; 1s, \vec{0} |$ est :

$$\frac{1}{\Omega (2)^{1/2}} \left[\phi_{1s}(r_{1h}) \exp(-\vec{k}_f \cdot \vec{r}_2) - \phi_{1s}(r_{2h}) \exp(-\vec{k}_f \cdot \vec{r}_1) \right] \quad (II.6)$$

Les éléments de matrice de (II.4) et (II.5) entre les parties correspondantes de (II.3) et (II.6) donnent quatre termes :

- Réulsion électron-électron directe.

$$\frac{e^2}{\epsilon \Omega^2} \left\langle \phi_{1s}(r_{1h}) \exp \vec{k}_f \cdot \vec{r}_2 \mid \frac{1}{r_{12}} \mid \phi_{1s}(r_{1h}) \exp(\vec{k} \cdot \vec{R}_1 + \vec{k}_i \cdot \vec{r}_2) \right\rangle \quad (II.7.)$$

- Réulsion électron-électron d'échange.

$$\frac{-e^2}{\epsilon \Omega^2} \left\langle \phi_{1s}(r_{2h}) \exp \vec{k}_f \cdot \vec{r}_1 \mid \frac{1}{r_{12}} \mid \phi_{1s}(r_{1h}) \exp(\vec{k} \cdot \vec{R}_1 + \vec{k}_i \cdot \vec{r}_2) \right\rangle \quad (II.8)$$

- Attraction électron-trou directe.

$$\frac{-e^2}{\epsilon \Omega^2} \langle \phi_{1s}(r_{1h}) \exp(\vec{k}_f \cdot \vec{r}_2) | \frac{1}{r_{2h}} | \phi_{1s}(r_{1h}) \exp(\vec{k} \cdot \vec{R}_1 + \vec{k}_i \cdot \vec{r}_2) \rangle \quad (\text{II.9})$$

- Attraction électron-trou d'échange.

$$\frac{e^2}{\epsilon^2} \langle \phi_{1s}(r_{2h}) \exp(\vec{k}_f \cdot \vec{r}_1) | \frac{1}{r_{2h}} | \phi_{1s}(r_{1h}) \exp(\vec{k} \cdot \vec{R}_1 + \vec{k}_i \cdot \vec{r}_2) \rangle \quad (\text{II.10})$$

En utilisant

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{4\pi}{\Omega} \sum_q \frac{1}{q^2} \exp. \vec{q} \cdot (\vec{r}_2 - \vec{r}_1), \text{ nous pouvons écrire pour } K$$

suffisamment petit :

$$U_{if} \propto \frac{2\pi a_0^2 e^2}{\epsilon} \left[\frac{m_e - m_h}{M} + 4 (1 + k_i^2 a_0^2)^{-3} \left(\frac{3}{2} - \frac{5}{3} k_i^2 a_0^2 - \frac{1}{2} k_i^4 a_0^4 \right) \right] \quad (\text{II.11})$$

où la dépendance en K du terme d'échange a été négligée.

2.3 - Raie d'émission spontanée .

Si nous incluons les effets polaritons en modifiant le dénominateur d'énergie qui apparait dans la théorie des perturbations, nous obtenons pour $P_S(h\nu)$:

$$P_S(h\nu) \propto \frac{N_o n_o |A'|^2}{(E_o - h\nu)^2 + \frac{\pi Y}{\epsilon} E_o^2} \int d^3 \vec{k} d^3 \vec{k}_i \exp \left[-\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{k^2}{M} \beta + \frac{k_i^2}{m_e} \beta_e \right) \right]$$

$$|U_{if}|^2 \delta \left(E_o - h\nu + \frac{\hbar^2 k^2}{2} \left(\frac{1}{M} - \frac{1}{m_e} \right) - \frac{\hbar^2}{m_e} \vec{k}_i \cdot \vec{k} \right) \quad (II.12)$$

N_o , n_o sont les probabilités d'occupation des excitons en bas de bande et A' l'élément de matrice optique.

Dans (II.12), nous négligeons la dépendance en k_i de $|U_{if}|^2$ ce qui est justifié pour $k_i^2 > \frac{2m_e}{\beta_e \hbar^2}$ étant donnée la présence du terme $\exp \left[-\frac{\hbar^2 k_i^2}{2m_e} \beta_e \right]$.

En fait, l'équation (II.11) montre que pour $k_i < \frac{k_o}{2} = \frac{1}{2a_o}$ la dépendance en k_i du terme U_{if} peut être négligée.

Donc pour $\frac{2m_e}{\hbar^2 \beta_e} < \frac{k_o^2}{4}$ c'est-à-dire pour $kT_e < \frac{E_L}{4}$ nous pouvons prendre $|U_{if}|^2$ constant. Dans (II.12) l'intégration en k_i donne :

$$\int d^3 k_i \exp \left(-\frac{\hbar^2 k_i^2}{2m_e} \beta_e \right) \delta \left(E_o - h\nu + \frac{\hbar^2 k^2}{2} \left(\frac{1}{M} - \frac{1}{m_e} \right) - \frac{\hbar^2}{m_e} \vec{k}_i \cdot \vec{k} \right) =$$

$$\frac{\exp \left(-\frac{\hbar^2 k_i^2}{2m_e} \beta_e \right)}{d S_{k_i} \left| \text{grad}_{\vec{k}_i} \left[(E_o - h\nu) + \frac{\hbar^2 k^2}{2} \left(\frac{1}{M} - \frac{1}{m_e} \right) - \frac{\hbar^2}{m_e} \vec{k}_i \cdot \vec{k} \right] \right|} \quad (II.13)$$

où l'intégration est effectuée sur une surface définie par l'équation :

$$E_0 - h\nu + \frac{\hbar^2 K^2}{2} \left(\frac{1}{M} - \frac{1}{m_e} \right) - \frac{\hbar^2}{m_e} \vec{k}_1 \cdot \vec{K} = 0 \quad (\text{II.14})$$

Si nous prenons $\vec{K}$ parallèle à OZ, (II.13) donne finalement :

$$\frac{2\pi m_e^2}{\hbar^4 \beta_e} \frac{1}{K} \exp \left\{ -\frac{m_e \beta_e}{2\hbar^2 K^2} \left| E_0 - h\nu + \frac{\hbar^2 K^2}{2} \left(\frac{1}{M} - \frac{1}{m_e} \right) \right|^2 \right\}$$

Après quelques manipulations, $P_S(h\nu)$ peut être mis sous la forme :

$$P_S(h\nu) \propto \frac{N_0 n_0 |A'|^2}{(E_0 - h\nu)^2 + \frac{\pi\gamma}{\epsilon} E_0^2} \frac{1}{\beta_e} \exp \left[\frac{m_h}{2M} \beta_e (E_0 - h\nu) \right] \times$$

$$\int_0^\infty \left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1} \right)^{1/2} \exp \left\{ (\alpha_1 \alpha_2)^{1/2} \left(t + \frac{1}{t} \right) \right\} dt \quad (\text{II.15})$$

$$\text{où } \alpha_1 = \frac{\hbar^2 \beta_e}{2M} \left[\frac{\beta}{\beta_e} + \frac{m_h^2}{4m_e M} \right] \alpha_2 = \frac{m_e \beta_e}{2\hbar^2} (E_0 - h\nu)^2$$

L'intégrale contenue dans (II.15) peut être évaluée ⁽²⁶⁾, et nous trouvons finalement :

$$P_S(h\nu) \propto \frac{1}{\beta_e} \frac{N_0 n_0 |A'|^2}{(E_0 - h\nu)^2 + \frac{\pi\gamma}{\epsilon} E_0^2} \left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1} \right)^{1/2} \times$$

$$K_1 \{ 2 (\alpha_1 \alpha_2)^{1/2} \} \exp \left[\frac{m_h \beta_e}{2M} (E_0 - h\nu) \right] \quad (\text{II.16})$$

$K_1(x)$ est la fonction de Bessel modifiée de troisième espèce et du premier ordre. La courbe donnant $P_S(h\nu)$ a été obtenue par un calcul machine, elle est discutée dans le paragraphe 3. Nous avons exprimé N_0 et n_0 en fonction du nombre total d'excitons et d'électrons et de leur température respective. Nous avons pris les valeurs $m_e = 0,2 m_0$ et $m_h = 1,4 m_0$ ⁽²⁷⁾.

2.4 - Courbe de gain.

En utilisant (II.0.), nous calculons la courbe de gain de la même façon qu'au paragraphe 2.3 et nous obtenons :

$$P_G(h\nu) \propto \frac{n_0}{\beta_e} \frac{1}{(E_0 - h\nu)^2 + \frac{\pi\gamma}{\epsilon} E_0^2} \left[N_0 \left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1} \right)^{1/2} K_1 \{ 2(\alpha_1 \alpha_2)^{1/2} \} \exp \frac{m_h \beta_e}{2M} (E_0 - h\nu) \right. \\ \left. - N_0 \left(\frac{\beta_2}{\beta_1} \right)^{1/2} K_1 \{ 2(\beta_1 \beta_2)^{1/2} \} \exp \left\{ - \left(1 - \frac{m_h}{2M} \right) \beta_e (E_0 - h\nu) \right\} \right. \\ \left. - \left(\frac{\gamma_2}{\gamma_1} \right)^{1/2} K_1 \{ 2(\gamma_1 \gamma_2)^{1/2} \} \exp \left\{ - \left(1 - \frac{m_h}{2M} \right) \beta_e (E_0 - h\nu) \right\} \right] \quad (\text{II.17})$$

avec

$$\alpha_1 = \frac{\hbar^2 \beta_e}{2M} \left(\frac{\beta}{\beta_e} + \frac{m_h^2}{4m_e M} \right) \quad \alpha_2 = \beta_2 = \gamma_2 = \frac{m_e}{2\hbar^2} \beta_e (E_0 - h\nu)^2$$

$$\beta_1 = \frac{\hbar^2 \beta_e}{2M} \left(\frac{\beta}{\beta_e} + \frac{m_h^2}{4m_e M} + 1 \right)$$

$$\gamma_1 = \frac{\hbar^2 \beta_e}{2M} \left(\frac{m_h^2}{4m_e M} + 1 \right)$$

3 - INTERPRETATION .

Pour $J > 3 \text{ A/cm}^2$, les effets dans le temps apparaissent, ils se traduisent par une variation faible de la pente de la queue basse énergie et un grand déplacement du maximum de la courbe de gain. Voyons dans quelle mesure ces résultats peuvent être interprétés à l'aide des calculs du paragraphe 2.

Emission spontanée.

La forme de raie d'émission spontanée donnée par (II.16) a été calculée pour différentes valeurs des paramètres $\beta = \frac{1}{kT}$, $\beta_e = \frac{1}{kT_e}$, n_{ex} (densité d'excitons libres à la température T) et n_{e1} (densité d'électrons libres à la température T_e). La forme de la raie est représentée figure 12 pour deux séries de valeurs des paramètres. Elle ne dépend que de β et β_e . La pente de la queue haute énergie varie avec β_e seulement, alors que la queue basse énergie est principalement imposée par β . Ce dernier résultat peut être vérifié sur une expression approchée de cette pente, obtenue pour $h\nu \ll E_0$ dans (II.16) en utilisant la forme asymptotique de $K_1(x)$, soit $(\frac{\pi}{2x})^{1/2} \exp(-x)$.

Il vient alors :

$$P_S(h\nu) \propto \frac{(E_0 - h\nu)^{1/2}}{(E_0 - h\nu)^2 + \frac{\pi\gamma}{\epsilon} E_0^2} \exp - \frac{(E_0 - h\nu) \beta_e}{2M} \left\{ \left(4m_e M \frac{\beta}{\beta_e} + m_h^2 \right)^{1/2} - m_h \right\}$$

Dans ces conditions, la pente de la queue basse énergie vaut sensiblement :

$$-20 (\log_{10} e) \cdot \frac{\beta_e}{2M} \cdot \left[\left(4m_e M \frac{\beta}{\beta_e} + m_h^2 \right)^{1/2} - m_h \right] \text{ en dB/meV.}$$

Pour $\beta = \beta_g$, l'expression ci-dessus donne une pente de $-1,1/kT$ dB/meV et pour $kT = 2$ meV, la pente trouvée correspond à celle du processus exciton-exciton.

Gain.

La forme de la courbe de gain et la position de son maximum dépendent explicitement de la densité d'excitons n_{ex} , de T et de T_g ainsi que le montre (II.17). L'amplitude du gain varie beaucoup avec ces trois paramètres et est proportionnelle à la densité d'électrons n . Sur la figure 12, on a tracé les courbes de gain A' et B' correspondant aux courbes d'émission spontanée A et B. Une étude de ces courbes fait apparaître les résultats suivants :

Le maximum de la courbe de gain se déplace très rapidement vers les basses énergies quand T_g croît, quand T croît et quand n_{ex} diminue. Il peut être déplacé jusqu'à 100 meV pour des températures d'excitons et d'électrons n'excédant pas 77°K, ce qui reste dans le cadre des approximations utilisées dans le paragraphe 2. Il est clair que nous observons là un effet de la forte courbure de la bande de conduction. Le transfert de $\vec{K}$ d'excitons aux électrons favorise l'émission de photons $h\nu$ de très basse énergie. En ce sens, l'interaction exciton-électron est beaucoup plus efficace que l'interaction exciton-trou.

Les résultats expérimentaux et théoriques ont été comparés en tenant compte des points suivants :

i) Les phénomènes qui se manifestent dans la partie haute énergie des spectres de la figure 11 ($h\nu > 2,520$ eV) sont difficiles à interpréter car ils peuvent être dûs à la superposition de plusieurs processus parmi lesquels, en plus de ceux précédemment étudiés, on peut ajouter l'interaction exciton-exciton (sans création de paires électron-trou) et l'interaction exciton-trou. Mais à tous ces processus, on peut associer des queues basse énergie de pente $\approx \frac{1}{kT}$ qui correspondrait à une pente dix fois plus forte que celle du processus exciton-électron.

Il est donc clair que pour $h\nu < 2,520 \text{ eV}$, les deux seuls processus qui peuvent intervenir à basse température sont ceux envisagés dans les chapitres I et II et que la variation de la pente de la queue basse énergie qui passe de $0,5 \text{ dB/meV}$ à $0,3 \text{ dB/meV}$ quand J passe de 3 A/cm^2 à 10 A/cm^2 ne peut provenir que du processus exciton-électron. Pour cette raison, la comparaison entre les résultats théoriques et expérimentaux n'a été faite que pour $h\nu < 2,520 \text{ eV}$. pour l'émission spontanée.

ii) Le gain ne peut être considéré comme constant dans la zone excitée que si l'émission stimulée est faible devant l'émission spontanée. Ceci en raison de l'inhomogénéité des répartitions d'excitons et d'électrons dans la zone pompée dans le cas où l'émission stimulée est le processus de recombinaison dominant. Pour $J > 3 \text{ A/cm}^2$, il est possible que $\alpha(h\nu)$ varie dans l'échantillon et le coefficient d'amplification mesuré ne peut plus être interprété simplement. Cependant, si le rendement radiatif est petit devant l'unité pour ces valeurs de J , ce n'est pas l'émission induite mais les phénomènes non radiatifs qui imposent l'évolution des diverses populations et la théorie précédente reste valable.

Nous pouvons donc en considérant $\alpha(h\nu)$ constant dans la partie excitée, rendre compte de la situation expérimentale de la figure 12 avec les variations suivantes des paramètres au cours de l'impulsion :

début d'impulsion $T = 30^\circ\text{K}$, $T_e = 40^\circ\text{K}$, $n_{ex} = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, n_{el}

fin d'impulsion $T = 40^\circ\text{K}$, $T_e = 80^\circ\text{K}$, $n_{ex} = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $3n_{el}$

Les valeurs de T sont données par les pentes basse énergie de l'émission spontanée, celles de T_e par la position du maximum de la courbe de gain. La valeur constante de n_{ex} est imposée par la constante de l'amplitude de la raie $E_x - 2 \text{ LO}$ au cours de l'impulsion.

Le passage de n_{e1} à $3 n_{e1}$ est imposé par l'augmentation de 10 dB du niveau de la queue basse énergie de l'émission spontanée entre le début et la fin de l'impulsion. Avec ce choix de paramètres, les ordonnées de la figure 12B sont à relever de 10 dB et celles de la figure 12B' à multiplier par 3. Dans ces conditions, le gain croît d'un facteur 2 sur la figure 11 alors qu'il décroît d'un facteur 2 sur la figure 12. Malgré ce désaccord d'un facteur 4 sur l'amplitude du gain, il est satisfaisant de pouvoir expliquer un grand déplacement de son maximum par une variation aussi faible des températures définissant le système.

Nous avons choisi pour rendre compte de résultats expérimentaux $n_{ex} = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, car $n_{ex} = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ conduit à des déplacements de la courbe de gain insuffisants, et $n_{ex} = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ à des amplitudes de gain trop faibles. En fait, pour $J = 10 \text{ A/cm}^2$, il faut s'attendre à des valeurs de $n_{ex} > 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Le calcul précédent conduirait encore à un résultat acceptable pour $n_{ex} = 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

4 - COMPARAISON DES PROCESSUS EXCITON-PHONON ET EXCITON-ELECTRON.

L'analyse des résultats expérimentaux montre qu'aux plus fortes intensités d'excitation, la raie exciton-LO est absorbée dans la queue basse énergie du spectre attribuée à l'interaction exciton-électron (Figure 11). Afin de tester notre interprétation, nous comparons les intensités relatives des deux processus d'émission. Pour ce, nous évaluons la probabilité $P_{SE}(h\nu)$ en utilisant la forme asymptotique de $K_1(x)$ et nous la comparons à $P'(h\nu)$, probabilité d'émission d'un photon avec émission d'un phonon LO. $P'(h\nu)$ est calculée avec les mêmes approximations que $P_{SE}(h\nu)$ (premier ordre en interaction exciton-phonon et l'on ne retient qu'un seul état intermédiaire).

En utilisant (II.11) pour $k_i = 0$ et $K_1(x) = (\frac{\pi}{2x})^{1/2} \exp(-x)$, on obtient :

$$P_{SE}(h\nu) = \frac{a_o^4}{(2\pi)^{3/2}} \left[(\alpha_e - \alpha_h) + 6 \right]^2 \frac{|A'(h\nu)|^2}{(E_o - h\nu)^2 + \frac{\pi\gamma}{\epsilon} E_o^2} N_o n_o$$

$$\frac{(m_e)^{9/4} (M)^{3/4} (\beta_e)^{3/2}}{\hbar^6} \frac{(E_o - h\nu)^{1/2}}{\left[\frac{\beta_e}{\beta} + \frac{m_h^2}{4m_e M} \right]^{3/4}} \exp\left\{ -\frac{E_o - h\nu}{\beta_e} \left[(4meM + m_h^2)^{1/2} - m_h \right] \right\}$$

(II.18)

où N_o et n_o sont les probabilités d'occupation en bas de bande des excitons et des électrons.

Pour le processus avec phonon, $P'(h\nu)$ est évalué en utilisant l'élément de matrice donné par TOYOZAWA ⁽²⁸⁾.

Dans ces conditions, on trouve facilement :

$$P'(h\nu) = \frac{1}{\pi \sqrt{2}} \frac{|A'(h\nu)|^2}{(E_o - h\nu)^2 + \frac{\pi\gamma}{\epsilon} E_o^2} N_o (\alpha_e - \alpha_h)^2 a_o^4 \frac{M^{5/2}}{\hbar^5} \left(\frac{1}{\epsilon_o} - \frac{1}{\epsilon} \right) \times$$

$$\hbar\omega (h\nu + \hbar\omega - E_o)^{3/2} \exp \frac{E_o - h\nu + \hbar\omega}{\beta_e}$$

(II.19)

Dans (II.19), $\hbar\omega$ est l'énergie du phonon LO. (38 meV pour le CdS)
 ϵ_o et ϵ sont les constantes diélectriques optique et statique
 ($\epsilon_o = 5,8$ et $\epsilon = 9$ pour le CdS).

Le maximum de la raie avec phonon correspond à une énergie $h\nu$ telle que : $h\nu + \hbar\omega - E_o = \frac{3}{2} \beta$. La comparaison de $P'_{\max}$ à $P_{SE}(h\nu)$ pour un photon de cette énergie donne :

$$\frac{P'}{P_{SE}} = \frac{0,83}{n_0} \left(\frac{\beta}{\beta_e}\right)^{3/2} \left(\frac{\beta_e}{\beta} + 1,53\right)^{3/4} \exp \left\{ \frac{40}{\beta_e} \frac{(1,28 \frac{\beta_e}{\beta} + 1,96)^{1/2} - 1,4}{3,2} \right\}$$

$$\frac{(\alpha_e - \alpha_h)^2}{[\alpha_e - \alpha_h + 6]^2}$$

D'autre part, le nombre N d'électrons s'écrit : $N = 8,4(\beta_e)^{3/2} \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$

Pour le couple de valeurs choisi au paragraphe 3 ($\beta = 3 \text{ meV}$ et $\beta_e = 4 \text{ meV}$), on voit que le processus exciton-electron l'emporte sur le processus exciton-phonon lorsque $P_{SE}(h\nu)$ devient supérieur à $P'(h\nu)$, c'est-à-dire pour une nombre d'électrons N au moins égal à 10^{16} cm^{-3} . Nous n'avons pas de mesure directe du nombre d'électrons à comparer à cette estimation théorique. Toutefois, puisque nous observons des effets d'interaction exciton-exciton à partir de 10^{16} excitons par cm^3 , il est normal que le processus exciton-électron soit efficace pour un nombre d'électrons qui est du même ordre .

En conclusion, après avoir rappelé que l'interaction exciton-électron permet d'interpréter de façon satisfaisante les effets d'élargissement du spectre d'émission spontanée et les grands déplacements du maximum de la courbe de gain, nous signalons que des effets analogues observés dans le ZnSe ont été expliqués en terme de notre modèle ⁽¹¹⁾. La difficulté rencontrée par les auteurs ⁽²⁹⁾ qui avaient observé des effets analogues dans le CdS résidait en l'impossibilité de justifier les grands déplacements de la courbe de gain par le processus exciton-phonon. L'effet Auger partiel que nous invoquons, observable à des concentrations d'électron suffisantes, permet par des transferts de petits $\vec{K}$, l'émission de photons de basse énergie, le défaut d'énergie étant emporté par l'électron dans l'état final sous forme d'énergie cinétique.

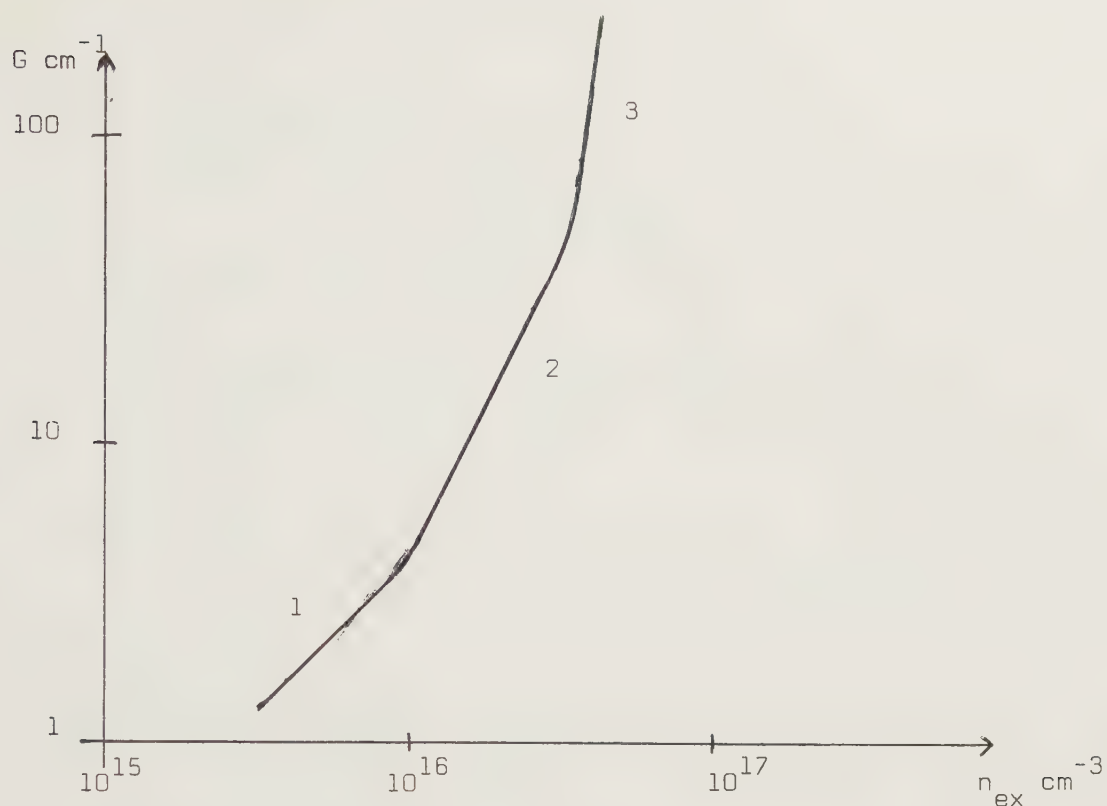


Figure 13

Nous présentons finalement dans la figure 13 l'évolution du gain G lorsque le nombre d'excitons augmente sous l'influence d'une excitation croissante.

Le processus exciton-phonon correspond aux valeurs de G inférieures à 4 cm^{-1} (zone 1). Ce processus est responsable de l'effet laser pour des cavités de 1 mm environ.

Pour G de l'ordre d'une dizaine de cm^{-1} (zone 2), le processus exciton-exciton prédomine. Il correspond à l'effet laser dans les cavités de quelques centaines de microns. Dans la zone 3 G est de l'ordre de 100 cm^{-1} . L'interaction exciton-électron l'emporte (cavités : quelques dizaines de microns).

CHAPITRE III

LUMINESCENCE DU GERMANIUM FORTEMENT EXCITE.

1 - INTRODUCTION

Les modifications qui se produisent dans les spectres lorsque l'intensité d'excitation J est augmentée ont été attribuées à une transition exciton $\rightarrow$ plasma électron-trou⁽³⁰⁾. Nous voulons faire remarquer tout d'abord que le germanium dont la structure de bande présente un gap indirect est un matériau approprié pour une telle étude.

i) Les durées de vie des excitations sont assez longues (de l'ordre de la microseconde). De ce fait, la thermalisation des excitons entre eux ou des excitons avec les paires électron-trou est bonne et l'on peut aisément obtenir de fortes densités d'excitons ou de paires électron-trou .

ii) Le processus radiatif le plus efficace requiert toujours l'intervention d'un phonon LA. Il en résulte que tout effet Auger partiel radiatif est moins efficace que dans le cas d'un semiconducteur à gap direct . En particulier, les effets envisagés dans les chapitres précédents ne peuvent justifier que des transferts de moments faibles et ne doivent pas modifier de façon cruciale l'aspect des spectres, sauf peut-être du côté basse énergie.

2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Expérimentalement, le problème majeur est de distinguer entre les effets thermiques et ceux de forte excitation. Sur la figure 14, nous voyons l'influence d'une intensité d'excitation croissante pour un échantillon de Ge à 4°K. La chute du signal observée sur la molécule excitonique est due à l'élévation de température pendant l'impulsion. Afin de rendre plus claire notre analyse expérimentale, nous avons opéré de la manière suivante.

Dans le domaine de température qui nous intéresse, le libre parcours moyen des phonons est plus grand que les dimensions de l'échantillon. Ceci assure une constante de temps thermique inférieure à une microseconde entre la région excitée et le reste de l'échantillon. Par contre, la constante de temps thermique qui régit les échanges entre l'échantillon et la queue du cryostat est beaucoup plus longue. Ainsi, durant 10 μ sec. après le début de l'impulsion excitatrice (de durée 0,75 μ sec.) la température de l'échantillon est constante ; elle ne dépend que de l'énergie incidente intégrée durant l'impulsion et de la masse de l'échantillon.

Nous avons donc utilisé une technique de résolution dans le temps des spectres, en déplaçant une porte de 0,5 μ sec. de large le long de l'impulsion lumineuse. En augmentant le retard de cette porte par rapport au début de l'impulsion, nous obtenons des spectres correspondant à des niveaux d'excitation décroissants, à température constante.

Nous avons pu tester la validité des hypothèses sur lesquelles repose cette méthode en utilisant le fait que la raie d'émission de la molécule excitonique (M.E) est très sensible à une variation de température de quelques degrés . Pour ce, nous avons comparé des spectres obtenus dans les mêmes conditions de détection pour une température initiale de 4°K, l'un avec une porte située en début d'impulsion, pour une faible excitation

($J < 0,5 \text{ A.cm}^{-2}$), l'autre avec une porte placée $15 \mu \text{ sec}$ après le début de l'impulsion obtenue pour $J = 5 \text{ A.cm}^{-2}$. Ces deux spectres correspondent à des excitations du même ordre de grandeur de densité. La raie M.E. est présente dans le premier spectre ($J = 0,5 \text{ A.cm}^{-2}$) et son absence dans le second, permet d'affirmer que $15 \mu \text{ sec}$. après le début de l'impulsion, la température de l'échantillon n'est pas revenue à sa valeur initiale. En outre, une évaluation de l'élévation de la température de l'échantillon conduit à une valeur de 10°K environ. Celle-ci est déterminée à l'aide de la masse de l'échantillon et de la chaleur spécifique du germanium due aux phonons. Nous avons vérifié ainsi que la raie M.E. disparaît à des excitations plus fortes pour un échantillon de masse supérieure.

La figure 15 présente l'évolution dans le temps des spectres à 7°K environ, pour une intensité d'excitation $J \approx 2 \text{ A.cm}^{-2}$. L'émission est due aux M.E. pour les temps courts et aux excitons libres pour les grands temps. L'évolution des spectres est aisément comprise au vu de la cinétique précédemment exposée de ces raies.

La figure 16 montre l'évolution des spectres à 15°K environ pour $J \approx 10 \text{ A.cm}^{-2}$. En rappelant que les temps courts correspondent aux plus fortes excitations, il ressort de l'analyse de ces spectres les traits principaux suivants : la largeur de la raie augmente jusqu'à 10 meV tandis que son maximum est déplacé vers les basses énergies et la valeur maximale de ce déplacement est $4,5 \text{ meV}$.

Ces résultats sont clairement liés au passage d'un régime exciton à un régime plasma électron-trou. En fait, la densité n de paires électron-trou créées que nous pouvons évaluer est alors supérieure à celle donnée par la condition $n \cdot a_0^3 \approx 1$ (où a_0 est le rayon de Bohr des excitons). Le déplacement du maximum de la raie reflète une réduction de la valeur de la bande interdite. Nous ne sommes pas en mesure d'expliquer la situation expérimentale aux excitations intermédiaires. Toutefois, nous pouvons donner un traitement valable pour des fortes densités de porteurs.

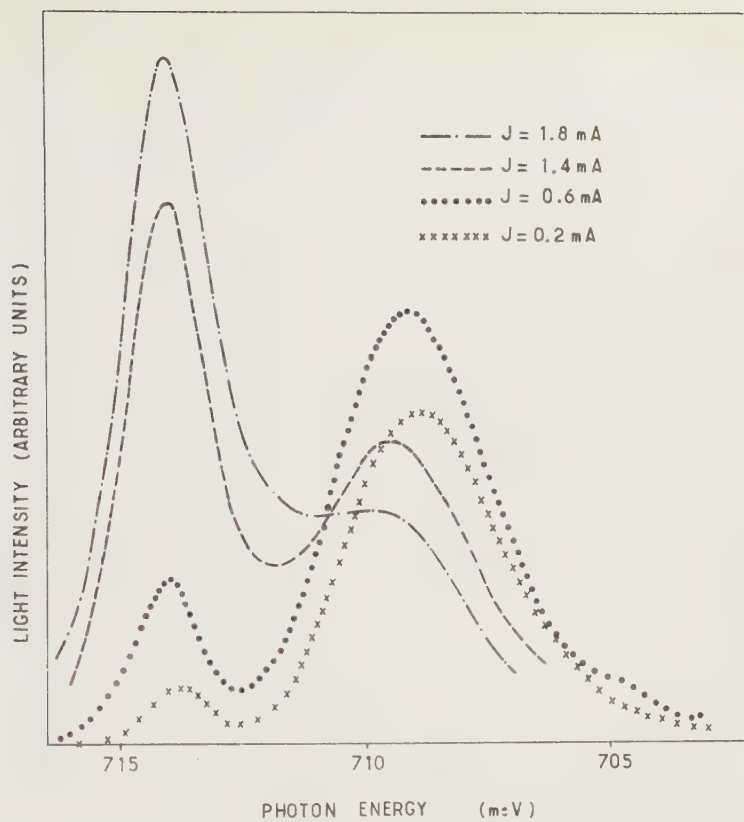


Fig.14 - Evolution du spectre de luminescence du Ge à 4°K lorsque l'intensité d'excitation J augmente.

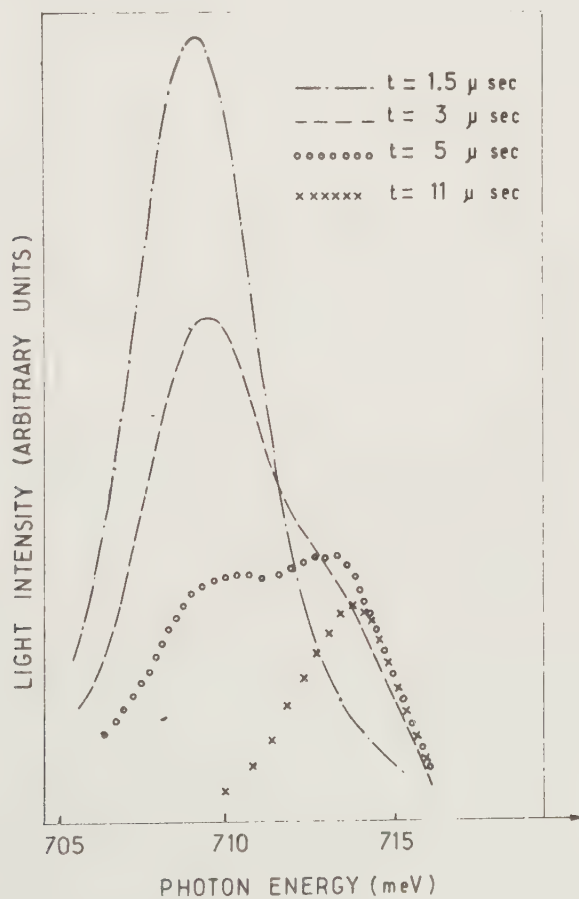


Fig.15 - Evolution dans le temps des spectres du Ge à 7°K pour $J \approx 2 \text{ A.cm}^{-2}$

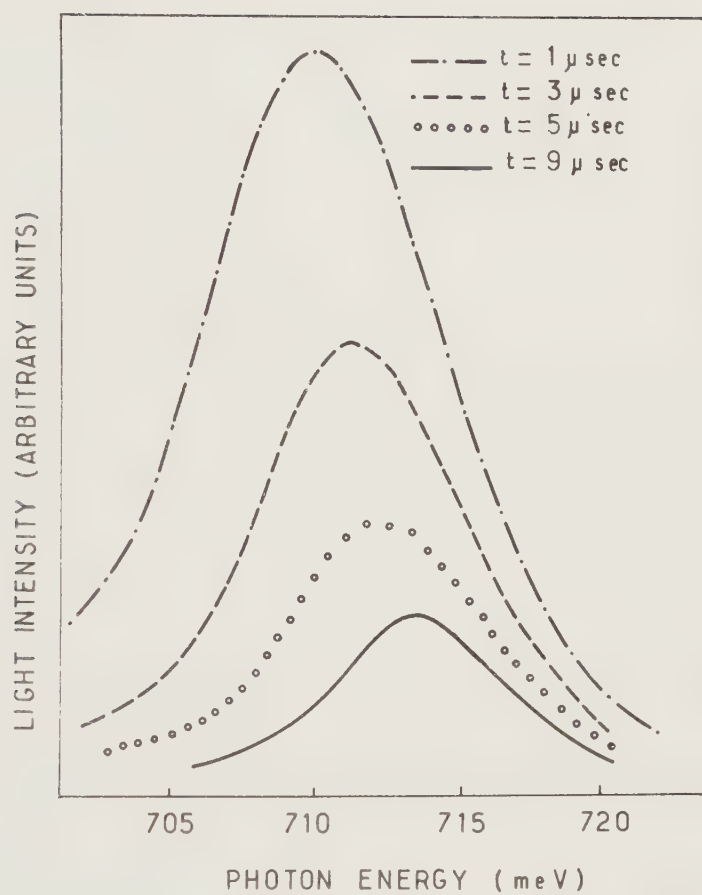


Fig.16 - Evolution dans le temps des spectres à 20°K pour $J \approx 10 \text{ A.cm}^{-2}$.

3 - CALCUL DE LA REDUCTION DU GAP.

Nous décrivons le semiconducteur excité comme un gaz d'électrons et un gaz de trous en interaction. Etant donnée la grande durée de vie des paires électron-trou, nous négligeons leur recombinaison et nous calculons dans l'approximation de Hartree-Fock les énergies des états à une particule lorsque les interactions Coulombiennes sont établies.

Nous désignons par $\psi(\vec{x})$ l'opérateur d'annihilation d'un électron au point $\vec{x}$ et par $\phi(\vec{x})$ l'opérateur d'annihilation d'un trou. ψ^+ et ϕ^+ sont les opérateurs de création correspondants. Electrons et trous sont des particules distinctes et nous avons les relations suivantes :

$$[\psi(\vec{x}), \phi(\vec{x}')]_- = 0 \quad [\psi(\vec{x}), \phi^+(\vec{x}')]_- = 0$$

$$[\psi(\vec{x}), \psi^+(\vec{x}')]_+ = \delta(\vec{x} - \vec{x}') \quad [\phi(\vec{x}), \phi^+(\vec{x}')]_+ = \delta(\vec{x} - \vec{x}')$$

où $[A, B]_-$ désigne le commutateur ($[A, B]_+$ l'anticommutateur) de A et de B.

Si l'on désigne par $V(\vec{x})$ le potentiel Coulombien, l'Hamiltonien du système est donné par :

$$\begin{aligned} H = & \int d^3x' \psi^+(\vec{x}') \frac{p^2}{2m_e} \psi(\vec{x}') + \int d^3x' \phi^+(\vec{x}') \frac{p^2}{2m_t} \phi(\vec{x}') \\ & + \frac{1}{2} \int d^3x' d^3y \psi^+(\vec{x}') \psi^+(\vec{y}) V(\vec{x}' - \vec{y}) \psi(\vec{y}) \psi(\vec{x}') \\ & + \frac{1}{2} \int d^3x' d^3y \phi^+(\vec{x}') \phi^+(\vec{y}) V(\vec{x}' - \vec{y}) \phi(\vec{y}) \phi(\vec{x}') \\ & - \int d^3x' d^3y \psi^+(\vec{x}') \phi^+(\vec{y}) V(\vec{x}' - \vec{y}) \phi(\vec{y}) \psi(\vec{x}') \end{aligned} \quad (\text{III.1})$$

L'équation d'évolution pour $\psi(\vec{x})$ est donnée par :

$$i \frac{\partial \psi}{\partial t} = -[H, \psi] \quad (\text{III.2})$$

Dans l'approximation de Hartree-Fock, nous linéarisons (III.2) et toutes les valeurs moyennes du type $\langle \Phi | \psi \rangle$ sont égales à zéro puisque nous négligeons toute corrélation électron-trou. Dans ces conditions, on peut écrire :

$$\begin{aligned} [H, \psi(\vec{x})] \approx & \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} - \int d^3y \, V(\vec{y}-\vec{x}) (\langle \psi^+(\vec{y}) \psi(\vec{y}) \rangle - \langle \Phi^+(\vec{y}) \Phi(\vec{y}) \rangle) \right] \psi(\vec{x}) \\ & + \int d^3y \, V(\vec{y}-\vec{x}) \langle \psi^+(\vec{y}) \psi(\vec{x}) \rangle \psi(\vec{y}) \end{aligned} \quad (\text{III.3})$$

Il est clair que les termes directs de répulsion électron-électron compensent exactement les termes d'attraction électron-trou. On est donc ramené au traitement classique du gaz d'électrons⁽³¹⁾. L'énergie moyenne par électron $\langle \epsilon_{H.F}^e \rangle$ se compose d'un terme d'énergie cinétique et d'un terme d'échange. Il en est de même pour l'énergie moyenne par trou $\langle \epsilon_{H.F}^t \rangle$, un calcul analogue pouvant être fait pour $\Phi(\vec{x})$.

$\langle \epsilon_{H.F}^e \rangle$ et $\langle \epsilon_{H.F}^t \rangle$ sont données par les relations suivantes :

$$\langle \epsilon_{H.F}^e \rangle = E_G^0 + \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2 n)^{2/3} - \frac{e^2}{\pi^3 \epsilon} \left(\frac{3\pi^2}{4} \right)^{4/3} n^{1/3} \quad (\text{III.4})$$

$$\langle \epsilon_{H.F}^t \rangle = \frac{\hbar^2}{2m_t} (3\pi^2 n)^{2/3} - \frac{e^2}{4\pi^3 \epsilon} (3\pi^2)^{4/3} n^{1/3} \quad (\text{III.5})$$

Dans (III.4) et (III.5), les termes d'échange ont été évalués dans un modèle d'ondes planes et il a été tenu compte de la structure multivallée du germanium.

A partir de ces expressions, nous définissons le gap de la façon suivante. L'énergie du système est égale à $F(n) = n[\langle \epsilon_{H,F}^e \rangle + \langle \epsilon_{H,F}^t \rangle]$. Si nous ajoutons une paire électron-trou au système, la variation d'énergie est $F(n+1) - F(n) = \frac{\partial F}{\partial n}$ pour n grand.

Elle est d'autre part égale au nouveau gap E_G , plus les énergies de Fermi des électrons E_F^e et des trous E_F^t ; on a donc :

$$E_G = \frac{\partial F}{\partial n} - E_F^e - E_F^t \quad (\text{III.6})$$

$$\text{Soit : } E_G^0 - E_G = \Delta E_G = \frac{1,64e^2}{\pi\epsilon} (3\pi^2n)^{1/3} \quad (\text{III.7})$$

Pour évaluer n , nous avons comparé les formes de raies expérimentales et théoriques. Ces dernières ont été obtenues en admettant que l'élément de matrice régissant la recombinaison radiative d'un électron de vecteur d'onde $\vec{k}$ avec un trou de vecteur d'onde $\vec{k}'$ est indépendant de $\vec{k}$ et de $\vec{k}'$. Les formes de raies ainsi déterminées pour plusieurs valeurs de n , nous ont amenés à choisir $n = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ pour les plus fortes excitations. Une évaluation de n à partir de la puissance envoyée sur l'échantillon conduit en fait à $n > 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Toutefois, les largeurs de raies observées montrent que n n'atteint certainement pas ces valeurs.

Pour $n = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $\Delta E_G = 15 \text{ meV}$; cependant nous devons évaluer non pas le déplacement du gap mais celui du maximum de la raie. Si l'on néglige les effets susceptibles d'élargir la queue basse énergie de la raie, le maximum de celle-ci est situé à environ $\frac{2}{3} (E_e + E_F)$ au-dessus du seuil. Ceci conduit à un déplacement du maximum de la raie de 5 meV par rapport au gap E_G^0

Compte tenu du fait que l'énergie de liaison de l'exciton vaut entre 3 et 4 meV, nous sommes donc capables de justifier un déplacement de 1 à 2 meV de la raie d'exciton.

Il est à noter que dans cette discussion, nous n'avons pas tenu compte des corrélations électron-trou et des énergies de corrélation électron-électron et trou-trou. Toutes ces contributions et celles éventuelles d'effets Auger partiels ne feraient que favoriser les déplacements vers les basses énergies.

Il nous semble donc justifié d'interpréter nos résultats expérimentaux par le passage d'un régime de recombinaison d'excitons à un régime de paires électron-trou. Afin de tester définitivement cette interprétation, nous nous proposons de réaliser des expériences de photoconductivité et de relier la déformation des spectres à des variations de la conductivité du germanium.

CONCLUSION

Pour terminer, nous nous proposons de revenir sur l'ensemble des résultats obtenus.

Dans les semiconducteurs, certains processus de recombinaison radiative apparaissent à partir d'un niveau d'excitation suffisant. Ces processus sont liés à des interactions entre particules créées par l'excitation.

Pour des valeurs convenables du rapport $\sigma = \frac{m_e}{m_h}$, il peut exister un complexe à deux excitons faiblement liés : la molécule excitonique (M.E). Le modèle de HAYNES⁽¹⁵⁾ permet d'interpréter toutes les expériences de luminescence à très basse température dans le germanium.

Pour des valeurs de σ moins favorables (CdS), l'interaction exciton-exciton se traduit par l'apparition d'une nouvelle raie. Ce processus permet de rendre compte de l'effet laser dans les cavités de longueur moyenne (quelques centaines de microns).

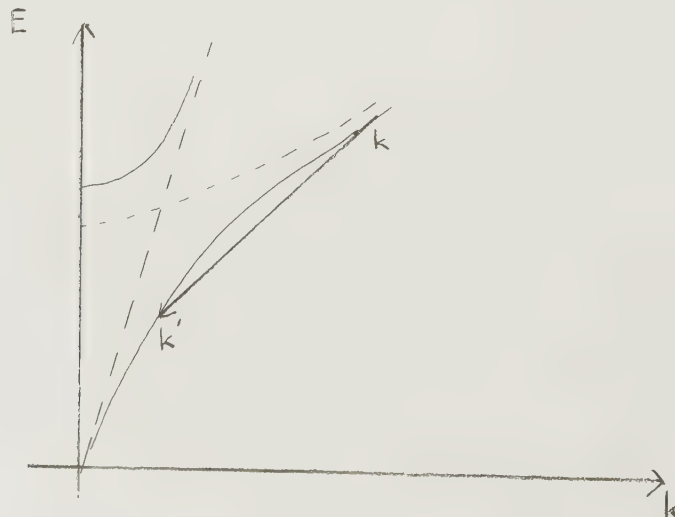
Aux très fortes excitations dans le CdS, l'interaction exciton-électron permet d'expliquer les grands déplacements dans le temps du maximum de la courbe de gain. Ce processus est responsable de l'effet laser dans des cavités plus courtes (quelques dizaines de microns).

Dans le germanium, les très fortes excitations se traduisent par le passage d'une recombinaison d'excitons à celle d'électrons et de trous libres. Les fortes densités de porteurs créés conduisent à une réduction de la bande interdite due aux effets d'échange de porteurs.

APPENDICE A

Dans les chapitres I et II, pour les calculs de forme de raie, nous avons utilisé un traitement de perturbations. Les termes perturbateurs induisent des transitions entre des états non perturbés du système excitons + photons. Le calcul est mené à l'ordre 2 (premier ordre en interaction Coulombienne entre excitons et premier ordre en interaction exciton-photon). Il y a passage par un état intermédiaire d'exciton en $\vec{k} = 0$, à partir duquel le système peut rayonner.

En fait, les états d'exciton à $\vec{k} = 0$ sont fortement couplés au champ de rayonnement et, par suite, beaucoup mieux décrits en termes d'exciton et de photon couplés (polaritons). Le polariton décrit une quasi-particule qui est un mélange de photon et d'exciton. Ce caractère mixte est assez prononcé au voisinage du point de croisement des courbes de dispersion représentées en trait discontinu sur la figure ci-contre. Si l'on s'éloigne de ce point, le caractère photon ou exciton finit par l'emporter, l'effet du couplage est négligeable.



Relation de dispersion des polaritons.

Pour aborder le calcul de forme de raie, il vaut mieux utiliser comme états non perturbés les états de polaritons. Nous avons alors à traiter un problème de diffusion par le potentiel coulombien d'un état de "polariton exciton" vers un état de la branche photon.

Il nous faut donc exprimer l'Hamiltonien de couplage H_2 à l'aide d'opérateurs décrivant les polaritons. Cet Hamiltonien est en général formulé à l'aide de créateurs b_k^+ et d'annihilateurs b_k d'excitons de la façon suivante :

$$\sum_{k, k'} H_{kk'} b_k^+ b_{k'}$$

Le terme $H_{kk'}$, décrit un couplage par toute sorte de perturbation entre des états $\vec{k}$ et $\vec{k}'$ d'exciton. (Il a été supposé constant dans les calculs). Pour simplifier l'exposé, nous avons d'autre part admis l'existence d'une seule bande d'excitons.

Les opérateurs décrivant les photons a, a^+ et les excitons b, b^+ sont liés aux opérateurs décrivant les polaritons α, α^+ par la relation matricielle suivante où l'on utilise les notations d'Hopfield. (6)

$$\begin{pmatrix} a_k \\ b_k \\ a_{-k}^+ \\ b_{-k}^+ \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11}^* & C_{21}^* & C_{31}^* & -C_{41}^* \\ C_{12}^* & C_{22}^* & -C_{32}^* & -C_{42}^* \\ -C_{13}^* & -C_{23}^* & C_{33}^* & C_{43}^* \\ -C_{14}^* & -C_{24}^* & C_{34}^* & C_{44}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{k,1} \\ \alpha_{k,2} \\ \alpha_{-k,1}^+ \\ \alpha_{-k,2}^+ \end{pmatrix}$$

Les coefficients C_{ij}^* dépendent de k . Les indices 1 (resp. 2) désignent les branches polaritons de plus basse énergie (resp. plus haute). A l'aide de ces notations, nous pouvons exprimer le terme $b_k^+ b_{k'}$:

$$b_k^+ = -C_{14}^* (-k) \alpha_{-k,1} - C_{24}^* (-k) \alpha_{-k,2} + C_{34}^* (-k) \alpha_{k,1}^+ + C_{44}^* (-k) \alpha_{k,2}^+$$

$$b_k' = C_{12}^* (k') \alpha_{k',1} + C_{22}^* (k') \alpha_{k',2} - C_{32}^* (k') \alpha_{-k',1}^+ - C_{42}^* (k') \alpha_{-k',2}^+$$

Si nous isolons dans l'Hamiltonien les termes correspondant à la diffusion qui nous intéresse (visualisée sur la figure), le coefficient de ce terme sera :

$$H_2 C_{34}(-k) C_{12}(k') = \frac{-i H_2 \pi \beta \left(1 + \frac{E_1(k)}{E_0(k)} \right) \left(1 + \frac{E_1(k')}{E_0(k')} \right)}{\left\{ \left[\frac{E_1(k)}{E_0(k)} \right]^{1/2} \left| \left(1 - \frac{E_1^2(k)}{E_0^2(k)} \right)^2 + 4\pi\beta \right|^{1/2} \right\} \{k \rightarrow k'\}}$$

La deuxième accolade du dénominateur s'obtient en changeant k en k' et il a été tenu compte de la relation $E_1(k) = E_1(-k)$.

β caractérise la force d'oscillateur de la transition.

$E_1(k)$ est l'énergie de l'état final du polariton soit: $h\nu$. D'autre part, nous avons $E_1(k') \approx E_0$. En tenant compte de ces diverses approximations valables dans le domaine d'énergie qui nous intéresse nous obtenons :

$$H_2 C_{34}(-k) C_{12}(k') \approx -i \left(\frac{\pi\beta E_0}{h\nu} \right)^{1/2} \cdot \frac{H_2}{|(E_0 - h\nu)^2 + \pi\beta E_0^2|^{1/2}}$$

Avec cet élément de matrice ainsi formulé, il est alors clair que le changement introduit par le formalisme des polaritons dans le calcul de la forme de raie se traduit principalement par le changement du dénominateur d'énergie $(E_0 - h\nu)^2$ en $(E_0 - h\nu)^2 + \pi\beta E_0^2$. Dans les chapitres I et II, nous avons posé $\frac{\pi\gamma}{\epsilon} = \pi\beta E_0^2$. Ce terme a une grande importance, il empêche la divergence pour

$h\nu \rightarrow E_0$ et lui seul permet d'avoir une forme de raie correcte dans le cas du processus exciton-phonon. Il est d'autre part d'un ordre de grandeur tel qu'il correspond à une largeur de raie beaucoup plus grande que celle qui serait introduite par n'importe quel autre processus (40 meV.).

APPENDICE B

Nous donnons ici les principales étapes de l'évaluation théorique du rapport $\tau_{E.L.}^r / \tau_{E.M.}^r$. Il est donné par l'inverse du rapport des probabilités radiatives d'un exciton et d'une molécule excitonique. Celui-ci peut être évalué dans le cadre d'un calcul de perturbations. Les deux recombinaisons concernées se produisant avec émission simultanée d'un phonon, il intervient une diffusion par les phonons d'un état électronique de vecteur d'onde voisin du bord de zone $\vec{k}_c$ vers un état électronique de $\vec{k}$ voisin du centre de zone. Nous supposons constant l'élément de matrice (32) correspondant. La fonction d'onde de l'exciton peut être développée sur les fonctions de Bloch des bandes de valence et de conduction:

$$\psi_{E.L.} = \sum_{\vec{k}} A(\vec{k}) \phi_{c, \vec{k} + \vec{k}_c} \phi_{v, \vec{k}}$$

Celle de la molécule excitonique peut être mise sous la forme :

$$\psi_{M.E} = \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4} A_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4} \phi_{c, \vec{k}_1} \phi_{c, \vec{k}_2} \phi_{v, \vec{k}_3} \phi_{v, \vec{k}_4} \\ \delta(\vec{k}_1 + \vec{k}_2, \vec{k}_3 + \vec{k}_4)$$

Dans ces conditions le rapport des temps de vie est donné par :

$$\frac{\tau_{E.L.}^r}{\tau_{E.M.}^r} = \frac{\sum_{\vec{k}_2, \vec{k}_4} \left| \sum_{\vec{k}} A_{\vec{k}, \vec{k}_2, \vec{k} - \vec{k}_2 - \vec{k}_4, \vec{k}_4} \right|^2}{\left| \sum_{\vec{k}} A(\vec{k}) \right|^2}$$

Avec la fonction d'onde donnée par HYLLERAAS et ORE⁽³³⁾, nous pouvons accéder à l'expression de $A_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4}$.

Ce calcul actuellement en cours nous permettra, en utilisant les valeurs des paramètres du germanium, d'avoir une estimation théorique du rapport des temps de vie à comparer aux résultats expérimentaux.

Nous voudrions à ce stade ajouter quelques considérations sur l'importance de l'effet Auger total sur le temps de vie de la molécule excitonique. Dans le Si ⁽²⁰⁾ ce processus fixe la durée de vie d'une molécule excitonique. Ceci est en bon accord avec le fait que le temps de vie d'un exciton piégé sur un donneur neutre attribué aussi à un effet Auger total, est du même ordre de grandeur. Dans le Ge, un calcul fait par KHADZHI ⁽³⁴⁾ permet d'accéder au coefficient de recombinaison de deux excitons par effet Auger total. Ce terme interviendrait dans les équations cinétiques sous la forme αn_{ex}^2 , celui qui correspond au temps de vie est $Bn_b = \frac{n_b}{\tau_b}$. Nous posons $B = \alpha n_{ex}$ et prenons pour n_{ex} une "concentration effective d'excitons" dans la M.E. Ceci est justifié de la façon suivante : dans le volume occupé par la M.E. un exciton a toujours un voisin à une distance de l'ordre des dimensions de l'orbite.

Dans le Ge où $\alpha = 0,6 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$ et $n_{ex} \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, ceci conduit à τ_b de l'ordre de $10 \mu \text{ sec}$, ce qui est en bon accord avec la valeur expérimentale trouvée. Les différences d'ordre de grandeur dans le Si et le Ge sont dues au fait que $\tau \propto a_0^6$ et que le rapport $\frac{a_0^6 (\text{Ge})}{a_0^6 (\text{Si})}$ est de l'ordre de 100.

REFERENCES

- (1) R.S.KNOX : Theory of Excitons, Solid State Physics, Suppl.5
Academic Press (1963)
- (2) J.M.DEBEVER : Thèse, Paris (1968).
- (3) R.R. SHARMA, Phys.Rev. 170, 770, (1968).
- (4) R.K. WEHNER , Sol.Stat.Comm. 7, 457, (1969).
- (5) C.BENOIT à la GUILLAUME, J.M. DEBEVER and F. SALVAN,
Phys.Rev. 177, 567, (1969)
- (6) J.J.HOPFIELD, Phys.Rev. 112, 1555, (1958).
- (7) W.C.TAIT, D.A.CAMPBELL, J.R. PACKARD, and R.L. WEIHER,
Proc.Intern.Conf. on II-VI Compounds, Providence(1967) p.370.
- (8) V.E. MASCHENKO and B.S. RAZBIRIN, Phys.Stat.Sol. 34, K37 (1969).
- (9) C.BENOIT à la GUILLAUME , J.M. DEBEVER and F. SALVAN,
Phys.Stat.Sol. 38, K65, (1970).
- (10) D.MAGDE and H.MAHR, Phys.Rev.Lett. 24, 890, (1970).
- (11) K.ERA and D.W. LANGER , Proc.Intern.Conf. on Luminescence,
Newark, (1969) p.514.
- (12) K.L.SHAKLEE and R.E. NAHORY, Phys.Rev.Lett. 24, 942, (1970)
- (13) O.PARODI : Thèse (1958)
- (14) C.BENOIT à la GUILLAUME and O.PARODI,
Proc.Intern.Conf.on Semiconductor Physics, Prague (1960)
p.426.
- (15a) C.BENOIT à la GUILLAUME, F. SALVAN and M.VOOS,
Proc.Intern.Conf.on Luminescence, Newark (1969) p.315.
- (15b) J.R. HAYNES , Phys.Rev. Lett. 17, 860, (1966).
- (16) J.B. GRUN, S.NIKITINE, A.BIVAS and R.LEVY,
Proc.Intern.Conf. on Luminescence, Newark, (1969)p.241.

- (17) R.S.KNOX , S.NIKITINE and A. MYSYROWICZ,
Optics Commun. 1, 19, (1969)
- (18) L.V. KELDYSH . Proc.of the 9th Intern.Conf.on Semiconductor
Physics, Moscow, (1968) p.1303.
Y.E.POKROVSKII and K.I.SVISTUNOVA , JETP Lett. 9, 261, (1969)
V.M. ASNIN and A.A. ROGACHEV , JETP Lett. 9, 248, (1969)
- (19) P. LAVALLARD : communication privée.
- (20) J.D. CUTHBERT, Proc. of the Intern. Conf. on Luminescence
Newark (1969) p.307.
- (21) G.G. MAC FARLANE , T.P. MAC LEAN , J.E. QUARINGTON, and
V. ROBERTS, J.Phys.Chem.Solids, 8, 388, (1959) and
Phys.Rev. 108, 1377, (1957).
- (22) W. VAN ROOSBROECK and W. SCHOCKLEY, Phys.Rev. 94, 1558,
(1954).
- (23) V.S. VAVILOV, V.A. ZAYATS and V.N. MURZIN ,
JETP Lett. 10, 192 (1969)
- (24) A.A. GRINBERG, N.I. KRAMER, A.A. ROGACHEV and S.M. RYVKIN,
Proc. of the 8th Intern.Conf. on Semiconductor Physics,
Kyoto, (1966) p.95.
- (25) D.G. THOMAS, J.J. HOPFIELD and M. POWER,
Phys.Rev. 119, 570, (1960).
B. SEGALL , Phys.Rev. 150, 734, (1966).
- (26) A. ERDELYI (ed.) Tables of integral transforms. Vol.1 p.146.
- (27) R.R. SHARMA and S. RODRIGUEZ, Phys.Rev. 153, 823, (1967).
- (28) Y.TOYOZAWA , Progr.Theoretical Physics, 20, 53, (1958).
- (29) C.E.HURWITZ, Applied Physics Letters, 8, 121, (1966).
V.S. VAVILOV and E.L. NOLLE, Proc.of the 9th Intern.Conf.
on Semiconductor Physics, Moscow , (1968) p.600.
- (30) C.BENOIT à la GUILLAUME , F. SALVAN and M.VOOS, Proc.
of the Xth Intern.Conf.on Semicond.Phys.Boston.A paraître.
- (31) C.KITTEL Quantum theory of solids. (John Wiley and Sons)

- (32) J.O.DIMMOCK : Theory of Exciton States. Optical Properties of III-V Compounds. p. 259. (1967).
- (33) E.A. HYLLERAAS and A. ORE, Phys.Rev. 71, 493, (1947).
- (34) P.I. KHADZHI, Sov.Physics Semicond. 2, 190, (1968).

